



TITLE:

近藤効果:局在スピンの形成と消失
の物理(第50回物性若手夏の学校
(2005年度),講義ノート)

AUTHOR(S):

斯波, 弘行

CITATION:

斯波, 弘行. 近藤効果:局在スピンの形成と消失の物理(第50回物性若手夏の学校(2005年度),講義ノート). 物性研究 2006, 85(6): 734-763

ISSUE DATE:

2006-03-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/110413>

RIGHT:

近藤効果 – 局在スピンの形成と消失の物理

斯波弘行

この講義では金属中の局在モーメントの形成と消失の問題について話す。これは近藤効果の話と等価である。まず、金属中の遷移金属不純物の話をする。この部分は既にいろいろな教科書に書かれている。その後で、関連する問題への発展や近藤効果の応用について話す。量子ドットでの近藤効果、複雑な内部構造を持つ希土類不純物の場合の近藤効果、超伝導と近藤効果の関係などである¹

1 金属中の遷移金属不純物の局在モーメントの形成と消失

最初に、近藤効果発見のきっかけとなった金属中の鉄族不純物の問題から始める。ここでの問題は (1) 不純物原子が磁気モーメントを持つ場合と持たない場合があるのはなぜか、という磁気モーメント形成の問題²、(2) 近藤淳の研究³ に始まる磁気モーメントの低温における消失の問題である⁴。

表 1: 不純物の磁気モーメントの有無

	Au	Cu	Ag	Al
Ti	—			—
V	?			—
Cr	+	+	+	—
Mn	+	+	+	?
Fe	+	+		—
Co	?	?		—
Ni	—	—		—

+: 磁気モーメントがある、—: 磁気モーメントがない、?: どちらとも言えない、空白は実験がないか、サンプルができないことを示す。[A. J. Heeger: Solid State Physics 24, 283 (1969)]

母体金属として、Al (3 価), Zn (2 価), Cu, Ag, Au (1 価)、不純物として、V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni などの遷移金属の原子を希薄に含む合金を考える。このような合金の帯磁率の温度変化にキュリー則に従う温度に依存する寄与があるかどうかで不純物の磁気モーメントの有無を判定すると、それは母体金属と不純物に依る (表 1)。これを見ると、母体が 3 価の Al の場合には磁気モーメントは形成されにくく、1 価の金属が母体のときには形成されやすいこと、3d 軌道は半分詰まったあたりが磁気モーメントを形成しやすいことが分かる。

また、不純物による電気抵抗を調べると、図 1 のように不純物の種類によって変わる。3d 軌道が半分程度詰まった Mn あたりで抵抗の温度依存性が強く、温度の低下と共に抵抗が増大することを示している。そのような合金は、格子振動による電気抵抗を加えると、全体の電気抵抗がある温度で極小を持つことになり、抵抗極小現象を示すことになる。このように磁気モーメントの存在と抵抗極小

¹ 近藤効果の代表的教科書としては (1) A. C. Hewson: *The Kondo Problem to Heavy Fermions* (Cambridge, 1993), (2) 近藤淳: 金属電子論 (裳華房、1983 年), (3) 芳田奎: 磁性 (岩波書店、1991 年), (4) 山田耕作: 電子相関 (岩波書店、1993 年) がある。最近の研究については、近藤効果発見 40 年を記念した論文集 (1) *Kondo Effect - 40 Years after the Discovery* (J. Phys. Soc. Jpn., 2005), (2) 特集「近藤効果はめぐる - 近藤効果 40 周年 -」日本物理学会誌 60, 85-118 (2005) がある。

² P. W. Anderson: Phys. Rev. 124, 41 (1961).

³ J. Kondo: Prog. Theor. Phys. 32, 37 (1964).

⁴ この章の記述のかなりの部分は、拙著「電子相関の物理」(岩波書店)を用いていることをお断りしておく。

とは密接に関係していることが分かる。この図1の電気抵抗の振る舞いと表1の中に近藤効果のエッセンスがあり、それを理解することがこの章の課題である。

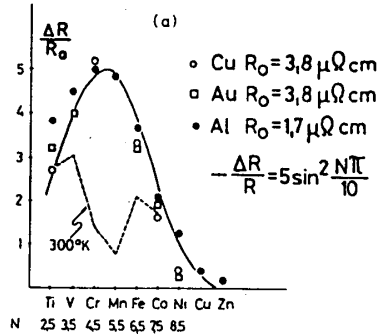


図1: 希薄磁性合金の不純物による抵抗の不純物依存性。 $T = 0$ への外挿値が示してある。 R_0 は抵抗の最大値を1つの軌道当たりの値にしたもので、3d 不純物は5つの軌道を持つので、最大値は5である。実線はスムーズな線でつないだもの、また、破線は母体がCu, Auの場合の室温での抵抗値である。[G. Grüner and A. Zawadowski: Solid State Comm. 11, 663 (1972)]

1.1 共鳴散乱

金属中の遷移金属不純物の電子状態を量子力学を用いて考える。まず、母体金属の伝導電子を単純化して自由電子とみなす。不純物原子は伝導電子に対するポテンシャル $V(r)$ を与える。簡単のため、 $V(r)$ が中心対称であると仮定すると、伝導電子の1電子問題の Schrödinger 方程式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(r) = E \psi(r) \quad (1)$$

は $\psi(r) = R_\ell(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ ($Y_{\ell m}$ は球面調和関数) と変数分離できて、動径部分 $R_\ell(r)$ は

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) + V(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} \right] R_\ell(r) = E R_\ell(r) \quad (2)$$

を満たす。 $V(r)$ に遠心力ポテンシャル $\hbar^2 \ell(\ell+1)/2mr^2$ が加わり、鉄族遷移金属不純物の3d 準位は $\ell = 2$ であるので、遠心力ポテンシャルと $V(r)$ の和 $V_{\text{eff}}(r)$ によって不純物に捕えられた状態ができる。その3d 準位から伝導電子状態へしみ出すので有限の寿命を持つ共鳴準位になっている。共鳴準位はある程度局在した状態だから電子間のクーロン相互作用が重要になる。これをモデル化したものが Anderson モデル

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\sigma} \epsilon_d n_{d\sigma} + U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow} + \sum_{\mathbf{k}\sigma} (V_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger d_{\sigma} + \text{H.c.}), \quad (3)$$

である⁵。 $n_{d\sigma} = d_{\sigma}^\dagger d_{\sigma}$ はd軌道上のスピン σ の電子数である。ここで、第1項は伝導電子のハミルトニアン、第2項は共鳴3d 準位のエネルギー、第3項は3d 準位での Coulomb 相互作用、第4項は

⁵ 正確に言えば、3d 準位には軌道は5つあり、結晶場による分裂もある。しかし、結晶場分裂は共鳴散乱の幅に比べて大きくはないから、分裂を無視しても本質は失わないであろうと考え、単純化して、1つの軌道で置き換えている。

伝導電子と $3d$ 準位の sd 混成項である。以後、簡単のため、 V_k の k 依存性を無視して V とする。 ε_k と ε_d はフェルミ・エネルギーから測ることにする。

1.2 局在スピンの形成と伝導電子との相互作用

モデル (3) で混成項 V が十分小さいとすると、 $\varepsilon_d < 0 < \varepsilon_d + U$ の場合 d 電子数 $n_d = n_{d\uparrow} + n_{d\downarrow}$ は 1 である。このとき局在スピンが形成され、スピンの向きについて 2 重縮退している ($S = 1/2$)。 $\varepsilon_d + U < 0$ であれば $n_d = 2$ 、 $\varepsilon_d > 0$ であれば $n_d = 0$ で、局在スピンはない。

次に V の効果を考える。局在スピンが形成されている場合には 2 重縮退しているので、縮退のある場合の摂動論を実行する。 V の 1 次のプロセスでは、この状態に d 電子を 1 つ付けたり、1 つ取ったりした状態が生み出され、それはエネルギーが高いが、2 次のプロセスで基底状態の近くの部分空間に戻る事が出来る。そこで、 $\mathcal{H}'(E - \mathcal{H}_0)^{-1}\mathcal{H}'$ を d 電子が 1 個ある部分空間で求める。 \mathcal{H}' は (3) の第 4 項 (sd 混成項)、 \mathcal{H}_0 はそれ以外の項である。その結果は次の有効ハミルトニアン $\mathcal{H}_{\text{eff}}^{(2)}$ としてまとめることが出来る⁶。

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{\text{eff}}^{(2)} = & \sum_{kk'\sigma} \frac{V^2}{2} \left(-\frac{1}{\varepsilon_d} - \frac{1}{\varepsilon_d + U} \right) c_{k\sigma}^\dagger c_{k'\sigma} \\ & + \sum_{kk'\sigma\sigma'} 2V^2 \left(-\frac{1}{\varepsilon_d} + \frac{1}{\varepsilon_d + U} \right) c_{k\sigma}^\dagger s_{\sigma\sigma'} c_{k'\sigma'} \cdot S\end{aligned}\quad (4)$$

ここで s はスピン $1/2$ の演算子、また、 S は

$$S^z = \frac{1}{2}(n_{d\uparrow} - n_{d\downarrow}), \quad S^+ = d_{\uparrow}^\dagger d_{\downarrow}, \quad S^- = d_{\downarrow}^\dagger d_{\uparrow}\quad (5)$$

で定義される大きさ $1/2$ の局在スピンの演算子である。(4) において、第 1 項はスピンに依存しない散乱を表す。第 2 項は $\varepsilon_d < 0 < \varepsilon_d + U$ を考慮すると常に反強磁性的相互作用である。第 1 項は、特に $-\varepsilon_d = \varepsilon_d + U$ が成り立ち、平均の d 電子数が正確に 1 に等しい場合には、ゼロになる。また、第 1 項は $-\varepsilon_d > \varepsilon_d + U$ のときは引力ポテンシャル、 $-\varepsilon_d < \varepsilon_d + U$ のときは斥力ポテンシャルを与える。これはもちろん期待される結果である。

以上では、 U が十分大きい場合を考えた。 U がゼロの逆の極限では、相互作用のない 1 粒子状態にパウリ原理に従って電子を詰めればよいから、基底状態では \uparrow スピンと \downarrow スピンの電子が同数あって、基底状態は非磁性 (スピン 1 重項) である。

1.3 スケーリング理論

前節の有効ハミルトニアンを用いて、近藤淳は、摂動論により電子の散乱を研究した。ここでは、ほとんど同じ計算になるが繰り込み群の考えを適用して (4) を調べる⁷。それには (4) を少し一般化した異方的交換相互作用

$$\mathcal{V} = - \sum_{kk'\sigma\sigma'} \left[J_z c_{k\sigma}^\dagger c_{k'\sigma'} (s^z)_{\sigma\sigma'} S^z + \frac{1}{2} J_{\perp} \left(c_{k\sigma}^\dagger c_{k'\sigma'} (s^-)_{\sigma\sigma'} S^+ + c_{k\sigma}^\dagger c_{k'\sigma'} (s^+)_{\sigma\sigma'} S^- \right) \right] \quad (6)$$

⁶ J. R. Schrieffer and P. A. Wolff: Phys. Rev. 149, 491 (1966).

⁷ P. W. Anderson: J. Phys. C3, 2436 (1970); *Basic Notions of Condensed Matter Physics* (Benjamin-Cummings, 1984), p.188.

を考えると便利である。スピンに依存しない項は本質的でないから無視する。大文字の S は不純物スピン、小文字の s は伝導電子のスピン演算子、 $s^\pm = s^x \pm is^y$ である。

系全体のハミルトニアンは、伝導電子の運動エネルギーの項 \mathcal{H}_0 も加えて、 $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{V}$ である。この系の Green 関数 (resolvent) $G(\omega) = (\omega - \mathcal{H})^{-1}$ は、無摂動 Green 関数 $G_0(\omega) = (\omega - \mathcal{H}_0)^{-1}$ を使って、

$$G(\omega) = G_0(\omega) + G_0(\omega)T(\omega)G_0(\omega) \quad (7)$$

と表わせる。ここで $T(\omega)$ は散乱の T 行列で

$$T(\omega) = \mathcal{V} + \mathcal{V}G_0(\omega)\mathcal{V} + \mathcal{V}G_0(\omega)\mathcal{V}G_0(\omega)\mathcal{V} + \cdots = \mathcal{V} + \mathcal{V}G_0(\omega)T(\omega) \quad (8)$$

を満たす。

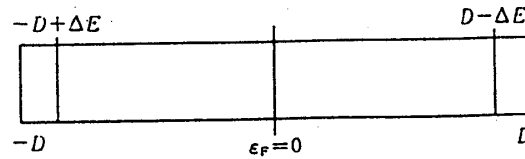


図 2: バンド幅 $(-D, +D)$ から端の状態を ΔE だけ減少させる

簡単のため、伝導電子のバンドは、図2のように、 $-D$ から D までで、状態密度は一定であるとする。次に、バンド幅を D から $D - \Delta E$ へ僅かに減少させたときの T 行列を調べる。 $D - \Delta E < |\epsilon_k| < D$ の間の状態への射影演算子を P とすると、

$$T(\omega) = \mathcal{V} + \mathcal{V}G_0(\omega)T(\omega) = \mathcal{V} + \mathcal{V}PG_0(\omega)T(\omega) + \mathcal{V}(1 - P)G_0(\omega)T(\omega) \quad (9)$$

である。これから

$$(1 - \mathcal{V}PG_0)T = \mathcal{V} + \mathcal{V}QG_0T \quad (10)$$

がえられる。ここで、 $Q = 1 - P$ である。よって、

$$T(\omega) = \mathcal{V}'(\omega) + \mathcal{V}'(\omega)QG_0(\omega)T(\omega) \quad (11)$$

という関係がえられる。 \mathcal{V}' は

$$\mathcal{V}' = (1 - \mathcal{V}PG_0)^{-1}\mathcal{V} = \mathcal{V} + \mathcal{V}PG_0\mathcal{V} + \cdots \quad (12)$$

である。(8) と (11) を比べると、バンド幅が D で相互作用が \mathcal{V} のときの散乱と、バンド幅が $D - \Delta E$ で相互作用が \mathcal{V}' のときの散乱とが同じになることが分かる。 \mathcal{V} が小さい限り、 \mathcal{V}' と \mathcal{V} の差 $\Delta\mathcal{V}$ は

$$\Delta\mathcal{V} = \mathcal{V}PG_0\mathcal{V} \quad (13)$$

で与えられる。 $\Delta E \ll D$ を利用して、 $\Delta\mathcal{V}$ は

$$\Delta\mathcal{V} = \sum_{k_1\sigma_1}^{|\epsilon_1| < D - \Delta E} \sum_{k_2\sigma_2}^{|\epsilon_2| < D - \Delta E} \sum_{k\sigma}^{D > |\epsilon_1| > D - \Delta E}$$

$$\begin{aligned}
 & \times \left[c_{k_2\sigma_2}^\dagger c_{k\sigma} c_{k\sigma}^\dagger c_{k_1\sigma_1} \frac{1}{\omega - D + \epsilon_{k_1}} \right. \\
 & \quad \times \left(\frac{J_\perp}{2} (S^+(s^-)_{\sigma_2\sigma} + S^-(s^+)_{\sigma_2\sigma}) + J_z S^z(s^z)_{\sigma_2\sigma} \right) \\
 & \quad \times \left(\frac{J_\perp}{2} (S^+(s^-)_{\sigma\sigma_1} + S^-(s^+)_{\sigma\sigma_1}) + J_z S^z(s^z)_{\sigma\sigma_1} \right) \\
 & + c_{k\sigma}^\dagger c_{k_2\sigma_2} c_{k_1\sigma_1}^\dagger c_{k\sigma} \frac{1}{\omega - (D + \epsilon_{k_1})} \\
 & \quad \times \left(\frac{J_\perp}{2} (S^+(s^-)_{\sigma\sigma_2} + S^-(s^+)_{\sigma\sigma_2}) + J_z S^z(s^z)_{\sigma\sigma_2} \right) \\
 & \quad \times \left(\frac{J_\perp}{2} (S^+(s^-)_{\sigma_1\sigma} + S^-(s^+)_{\sigma_1\sigma}) + J_z S^z(s^z)_{\sigma_1\sigma} \right) \Big] \quad (14)
 \end{aligned}$$

となる。ここで、十分低温 ($kT \ll D$) では、 $D - \Delta E < \epsilon_k < D$ に対して、 $c_{k\sigma} c_{k\sigma}^\dagger = 1$ 、また、 $-D < \epsilon_k < -D + \Delta E$ に対して、 $c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} = 1$ であることを用いている。さらに、スピン σ について和をとり、簡単のため、不純物スピンを $1/2$ とすると、次の結果をうる。

$$\begin{aligned}
 \Delta V &= \Delta V_0 + \Delta V_1 + \Delta V_2 \\
 \Delta V_0 &= 2N(\epsilon_F) \left(\frac{1}{8} J_\perp^2 + \frac{1}{16} J_z^2 \right) \Delta E \sum_{k_1} \frac{1}{\omega - D - \epsilon_{k_1}} \quad (15)
 \end{aligned}$$

$$\Delta V_1 = N(\epsilon_F) \left(\frac{1}{8} J_\perp^2 + \frac{1}{16} J_z^2 \right) \Delta E \sum_{k_1 k_2 \sigma} c_{k_1\sigma}^\dagger c_{k_2\sigma} \left[\frac{1}{\omega - D + \epsilon_{k_2}} - \frac{1}{\omega - D - \epsilon_{k_1}} \right] \quad (16)$$

$$\begin{aligned}
 \Delta V_2 &= N(\epsilon_F) \Delta E \sum_{k_1\sigma_1} \sum_{k_2\sigma_2} c_{k_2\sigma_2}^\dagger c_{k_1\sigma_1} \\
 & \quad \times \left[-\frac{1}{\omega - D + \epsilon_{k_1}} \left(\frac{1}{2} J_\perp^2 S^z(s^z)_{\sigma_2\sigma_1} + \frac{1}{4} J_\perp J_z (S^+(s^-)_{\sigma_2\sigma_1} + S^-(s^+)_{\sigma_2\sigma_1}) \right) \right. \\
 & \quad \left. - \frac{1}{\omega - D - \epsilon_{k_2}} \left(\frac{1}{2} J_\perp^2 S^z(s^z)_{\sigma_2\sigma_1} + \frac{1}{4} J_\perp J_z (S^+(s^-)_{\sigma_2\sigma_1} + S^-(s^+)_{\sigma_2\sigma_1}) \right) \right] \quad (17)
 \end{aligned}$$

ΔV_0 はエネルギーのシフト、 ΔV_1 はスピンに依存しない散乱、 ΔV_2 はスピンに依存する散乱である。 ΔV_2 で伝導電子がフェルミ面近傍のときにはエネルギー分母の ϵ_1 と ϵ_2 は無視出来る。 ΔV_2 は元の V と同じ形で、バンド幅の ΔE だけの減少に伴って、 J_\perp と J_z が ΔJ_\perp と ΔJ_z だけ変化したことに対応している。 ΔV_2 の項は、(14) の導出から分かるとおり、局在スピンの演算子の非可換性に由来し、可換であれば ΔV_2 項は生じない。 $\Delta E \rightarrow 0$ の極限を取ると、Fermi 面上 ($\omega = 0$) での相互作用としては

$$\frac{dJ_z}{dD} = \frac{1}{D} J_\perp^2 N(\epsilon_F) \quad (18)$$

$$\frac{dJ_\perp}{dD} = \frac{1}{D} J_\perp J_z N(\epsilon_F) \quad (19)$$

がえられる。この連立 1 階微分方程式の一つの積分は

$$J_z^2 - J_\perp^2 = \text{const.} \quad (20)$$

で、 $J_z - J_\perp$ 面上の双曲線である (図 3)。この繰り込みの流れ図は Kosterlitz-Thouless 転移の場合に登場するものと同一である⁸。

(18) より、 dJ_z/dD は正であるから、 D の減少に伴って J_z は減少し、図 3 の矢印のように繰り込まれる。ただし、導出で V は小さいと仮定しているから、この流れ図は原点近傍のみ信頼出来る。この流れ図からつぎの事が分かる。

[1] 強磁性的相互作用の場合 ($J_z, J_\perp > 0$) には、 $J_z, J_\perp \rightarrow 0$ ヘスケールされる。すなわち、相互作用は弱まる。

[2] 反強磁性的相互作用の場合 ($J_z, J_\perp < 0$) には、 $J_z, J_\perp \rightarrow \infty$ ヘスケールされる。すなわち、反強磁性的相互作用は強まる。(20) 以外のもう一つの積分を求めるのは容易で、このスケーリングの特徴的なエネルギーを与える。特に、等方的な反強磁性交換相互作用 $J_z = J_\perp (= J < 0)$ の場合は、最初の結合定数を J_0 、バンド幅を D_0 とすると

$$J_0 N(\epsilon_F) \log\left(\frac{k_B T_K}{D_0}\right) \sim 1 \quad (21)$$

を満たす温度 (近藤温度) T_K で繰り込まれた無次元の結合定数 $JN(\epsilon_F)$ は 1 のオーダーになる。

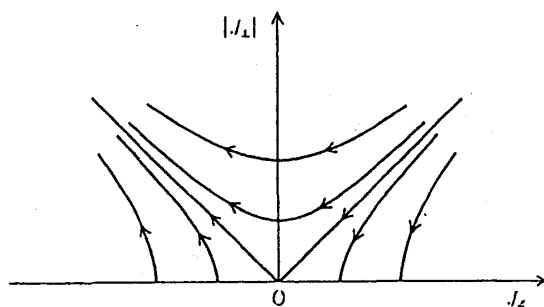


図 3: スケーリングの流れ図

(18) と (18) は J_\perp, J_z の小さい極限でのみ正確な式である。したがって、 J の絶対値が小さい方へ繰り込まれるときはこの式で十分だが、反強磁性的相互作用のように、強結合ヘスケールされるときは弱結合から強結合までをカバーできる理論が必要である。Wilson の数値繰り込み群理論がそのような理論である⁹。

2 Anderson モデルから見た近藤効果

J についての展開は Anderson モデルの V についての展開に対応しているが、前節の議論に依れば、結局、低温では J の大きい値に繰り込まれる。物理的に言えば、局在スピンは伝導電子と強く結合してスピンを消失する方向へ向かうということである。それなら、スピンの消失した状態から出発して、 U を摂動として扱う方が自然である。このように発想を転換して、Anderson モデルから

⁸ J. M. Kosterlitz: J. Phys. C3, 2436 (1970).

⁹ K. G. Wilson: Rev. Mod. Phys. 47, 773 (1975)

U についての摂動論を適用したのは芳田奎と山田耕作である¹⁰。ここではページ数の関係で、導出を省略し、主な結論だけをまとめておく。

2.1 Green 関数

Anderson モデル (3) の性質を調べるためには温度 Green 関数が便利である。 d 電子の温度 Green 関数を

$$G_{d\sigma}(\tau) = -\langle T[d_{\sigma}(\tau)d_{\sigma}^{\dagger}(0)] \rangle \quad (22)$$

で定義する。ここで

$$d_{\sigma}(\tau) = e^{\mathcal{H}\tau}d_{\sigma}e^{-\mathcal{H}\tau}, \quad \langle \dots \rangle = \frac{\text{Tr}[e^{-\beta\mathcal{H}} \dots]}{\text{Tr}[e^{-\beta\mathcal{H}}]}, \quad (23)$$

\mathcal{H} は Anderson ハミルトニアン (3) である。また、 T は時間順序演算子 (time-ordering operator) である。(22) の Fourier 変換は

$$G_{d\sigma}(i\varepsilon_n) = \int_0^{\beta} d\tau e^{i\varepsilon_n\tau} G_{d\sigma}(\tau), \quad (24)$$

$\varepsilon_n \equiv (2n+1)\pi/\beta$ (n は整数) は Fermi 粒子の Matsubara 振動数である。

同様に、伝導電子の Green 関数は

$$G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma}(\tau) = -\langle T[c_{\mathbf{k}\sigma}(\tau)c_{\mathbf{k}'\sigma}^{\dagger}(0)] \rangle \quad (25)$$

で定義される。その Fourier 変換

$$G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma}(i\varepsilon_n) = \int_0^{\beta} d\tau e^{i\varepsilon_n\tau} G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma}(\tau) \quad (26)$$

は、Anderson ハミルトニアン (簡単のため、混成行列要素を $V_{\mathbf{k}} = V$ とする) と $G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma}(\tau)$ の運動方程式より、

$$G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma}(i\varepsilon_n) = \frac{1}{i\varepsilon_n - \varepsilon_{\mathbf{k}}} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} + \frac{1}{i\varepsilon_n - \varepsilon_{\mathbf{k}}} t_{\sigma}(i\varepsilon_n) \frac{1}{i\varepsilon_n - \varepsilon_{\mathbf{k}'}} \quad (27)$$

と表わすことが出来る。第1項は不純物のないときの電子の運動を、第2項は不純物による散乱を表わしている。散乱の T 行列 $t_{\sigma}(i\varepsilon_n)$ は

$$t_{\sigma}(i\varepsilon_n) = |V|^2 G_{d\sigma}(i\varepsilon_n) \quad (28)$$

で与えられる。相互作用の効果はすべて d 電子の自己エネルギー部分 $\Sigma_{d\sigma}(i\varepsilon_n)$ に含まれ、

$$G_{d\sigma}(i\varepsilon_n) = \frac{1}{i\varepsilon_n - \varepsilon_d - |V|^2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{i\varepsilon_n - \varepsilon_{\mathbf{k}}} - \Sigma_{d\sigma}(i\varepsilon_n)} \quad (29)$$

と表現される。伝導電子のバンドは幅が広く、 ε_n はそれに比べて小さいとすると、

$$|V|^2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{i\varepsilon_n - \varepsilon_{\mathbf{k}}} = |V|^2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{-i\varepsilon_n - \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\varepsilon_n^2 + \varepsilon_{\mathbf{k}}^2} \simeq -i\Delta \text{sgn}(\varepsilon_n) \quad (30)$$

¹⁰ U についての摂動論は第1章に挙げた芳田奎、山田耕作, A. C. Hewson の本に詳しい。

としてよい。 $\Delta = \pi V^2 N(\epsilon_F)$ である。よって、

$$G_{d\sigma}(i\epsilon_n) = \frac{1}{i\epsilon_n - \epsilon_d + i\Delta \text{sgn}(\epsilon_n) - \Sigma_{d\sigma}(i\epsilon_n)} \quad (31)$$

となる。ここまでは全く一般的である。

2.2 Hartree-Fock 近似解

Hartree-Fock 近似では

$$U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow} = U \langle n_{d\uparrow} \rangle n_{d\downarrow} + U \langle n_{d\downarrow} \rangle n_{d\uparrow} - U \langle n_{d\uparrow} \rangle \langle n_{d\downarrow} \rangle + U (n_{d\uparrow} - \langle n_{d\uparrow} \rangle)(n_{d\downarrow} - \langle n_{d\downarrow} \rangle) \quad (32)$$

と書き直して、右辺の最後の項（揺らぎに対応する）を無視する。 $\langle n_{d\uparrow} \rangle$ と $\langle n_{d\downarrow} \rangle$ はつじつまの合うように決められる。右辺の第1、2項は(3)の d 準位のエネルギー ϵ_d のずれを与えるだけだから、 $U=0$ の解で $\epsilon_d \rightarrow \epsilon_d + U \langle n_{d\downarrow} \rangle$ 、あるいは、 $\epsilon_d \rightarrow \epsilon_d + U \langle n_{d\uparrow} \rangle$ とすることと同等である。

このとき、 d 電子の状態密度は、 $U=0$ と同様に、

$$N_{d\sigma}(\epsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{(\epsilon - \epsilon_d - U \langle n_{d-\sigma} \rangle)^2 + \Delta^2} \quad (33)$$

で与えられる。すなわち、Lorentz 型である。

$T=0$ での $\langle n_{d\sigma} \rangle$ は(33)より、

$$\langle n_{d\sigma} \rangle = \frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \arctan \frac{\epsilon_d + U \langle n_{d-\sigma} \rangle}{\Delta} \quad (34)$$

であり、これによって $\langle n_{d\uparrow} \rangle, \langle n_{d\downarrow} \rangle$ がきまる。

バンド計算の方法で不純物の電子状態の計算がなされている。スピン \uparrow, \downarrow について不均等な解を許す unrestricted Hartree-Fock 近似に相当する計算であるが、母体金属の状態密度が正確に考慮されている。その例を図4に示す。状態密度の高い Lorentz 型に近く、Anderson モデルが本質的な点を捕えていることを示している。ただし、裾の部分は母体金属 Cu, Ag の d バンドの影響を受けており、Anderson モデルでは落ちている効果である。

(4) 不純物による散乱の T 行列は

$$t_\sigma(\epsilon + i\delta) = |V|^2 \frac{1}{\epsilon - \bar{\epsilon}_{d\sigma} + i\Delta} = -\frac{1}{\pi N(\epsilon_F)} \sin \eta_\sigma(\epsilon) e^{i\eta_\sigma(\epsilon)} \quad (35)$$

ここで、 $\bar{\epsilon}_{d\sigma} \equiv \epsilon_d + U \langle n_{d-\sigma} \rangle$ である。 $\eta_\sigma(\epsilon)$ はスピン σ 、エネルギー ϵ の電子の散乱の位相のずれ

$$\eta_\sigma(\epsilon) = \frac{\pi}{2} + \arctan \frac{\epsilon - \bar{\epsilon}_{d\sigma}}{\Delta} \quad (36)$$

である。この位相のずれは量子力学の散乱理論で共鳴散乱として知られているものと同じである。

(34)と比較して、

$$\langle n_{d\sigma} \rangle = \frac{1}{\pi} \eta_\sigma(\epsilon_F) \quad (37)$$

が成り立つ。この関係式を Friedel の総和則という。左辺 $\langle n_{d\sigma} \rangle$ は不純物の周りのスピン σ の局在電子数で、この関係式はその局在電子数が Fermi エネルギーでの位相のずれと関係していることを示す。

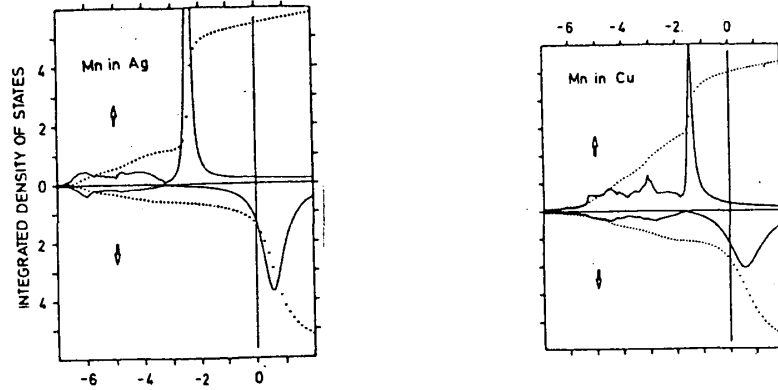


図 4: バンド計算に基づく不純物電子状態の計算例。Cu あるいは Ag 中の Mn 不純物の局所的状態密度 (実線) とその積分値 (破線)。横軸の 0 は Fermi 単位である。[R. Podloucky, R. Zeller and P. H. Dederichs: Phys. Rev. B22, 5777 (1980)]

Hartree-Fock 近似が妥当であるためには、平均値に比べて揺らぎが小さいことが保証されていない。今の問題では、(32) で U を除くと、平均値も揺らぎも大きさは 1 のオーダーであり、揺らぎを無視する根拠はない。実際、揺らぎの効果 (電子相関効果と同じ) を取り入れると Hartree-Fock の結果は大きく変更を受ける。

2.3 U についての摂動計算

U についての摂動計算の詳細は長くなるので、主要な結果だけを示し、その意味を議論するにとどめる。 U についての摂動展開には発散は現れず、展開係数は次数が高くなると小さくなり、展開が収束している。展開係数が小さくなるのは、様々な寄与が互いに相殺しているためである。

d 軌道に電子が平均として一個入っている場合 (ハーフ・フィリングともいい、 $\langle n_{d\uparrow} \rangle = \langle n_{d\downarrow} \rangle = 1/2$ が成り立っている。 $\epsilon_d + U/2 = 0$ に対応する。) が典型的であるので、その場合について述べる。以下では無次元のパラメーター $u \equiv U/\pi\Delta$ を用いる。

(1) 基底エネルギー

基底エネルギー E_g の相互作用による変化分を $\pi\Delta$ で規格化した量 $\Delta\epsilon_g \equiv [(E_g - E_g(U=0))/\pi\Delta]$ を u で展開すると

$$\Delta\epsilon_g = \frac{1}{4}u - \left[\frac{1}{4} - \frac{7}{4\pi^2}\zeta(3)\right]u^2 + 0.000795u^4 + O(u^6) \quad (38)$$

が得られている¹¹。Bethe 仮説による厳密解¹²によれば u^4 の係数は $\frac{\pi^2}{96} - \frac{21}{8}\zeta(3) + \frac{30}{\pi^2}\frac{31}{32}\zeta(5)$ である。両者は一致している。ここで、 $\zeta(z) = \sum_{n=1}^{\infty} n^{-z}$ は Riemann のゼータ関数である。ハーフ・フィリン

¹¹ K. Yamada: Prog. Theor. Phys. 53, 970 (1975)

¹² K. Ueda and W. Apel: J. Phys. C16, L849 (1983)

グでは、 u の一次を除いて、電子・ホール対称性から u の偶数次のみ残る。 u^2 項以下は Hartree-Fock 近似で無視されている寄与で、基底状態の波動関数の U による変化から生ずる。

物理的には、基底エネルギーよりもそれから求まる二重占有の確率の U 依存性

$$\langle n_{d\uparrow} n_{d\downarrow} \rangle = \frac{\partial E_g}{\partial U} = \frac{1}{4} - 2 \left[\frac{1}{4} - \frac{7}{4\pi^2} \zeta(3) \right] u + 0.0032u^3 + O(u^5) \quad (39)$$

が重要である。 $(u^3$ の係数は $\Delta\epsilon_g$ の u^4 の係数に 4 を掛けたものである。) この量は u が 0 から増大すると、 $1/4$ から減少する。物理的に考えて、この量は $u \rightarrow +\infty$ では 0 になるべき量で、 u による減少はまさに電子が互いに避け合う効果、すなわち、電子相関効果そのものである。

(2) 不純物によるスピン帯磁率と電荷感受率

不純物のスピン帯磁率 $\Delta\chi_s$ 、電荷感受率 $\Delta\chi_c$ は

$$\Delta\chi_s = \int_0^\beta d\tau \left(\frac{1}{2} (\tilde{n}_{d\uparrow} - \tilde{n}_{d\downarrow})(\tau) \frac{1}{2} (\tilde{n}_{d\uparrow} - \tilde{n}_{d\downarrow})(0) \right) \quad (40)$$

$$\Delta\chi_c = \int_0^\beta d\tau \left(\frac{1}{2} (\tilde{n}_{d\uparrow} + \tilde{n}_{d\downarrow})(\tau) \frac{1}{2} (\tilde{n}_{d\uparrow} + \tilde{n}_{d\downarrow})(0) \right) \quad (41)$$

である。また、

$$\Delta\chi_{\uparrow\uparrow} \equiv \int_0^\beta d\tau \langle \tilde{n}_{d\uparrow}(\tau) \tilde{n}_{d\uparrow}(0) \rangle = \Delta\chi_s + \Delta\chi_c \quad (42)$$

$$\Delta\chi_{\uparrow\downarrow} \equiv \int_0^\beta d\tau \langle \tilde{n}_{d\uparrow}(\tau) \tilde{n}_{d\downarrow}(0) \rangle = -\Delta\chi_s + \Delta\chi_c \quad (43)$$

とも書ける。ハーフ・フィリングの場合に対する $T=0$ での摂動計算によると、

$$\pi\Delta \cdot \Delta\chi_{\uparrow\uparrow} = 1 + \left(3 - \frac{\pi^2}{4}\right)u^2 + 0.0550u^4 + O(u^6) \quad (44)$$

$$-\pi\Delta \cdot \Delta\chi_{\uparrow\downarrow} = u + \left(15 - \frac{3\pi^2}{2}\right)u^3 + O(u^5) \quad (45)$$

である。 u^4 の係数は数値計算による近似値であるが、Bethe 仮説に基づく厳密解¹³ による正確な値は $105 - 45\pi^2/4 + \pi^4/16$ である。ハーフ・フィリングでは、電子・ホール対称性により、 $\Delta\chi_{\uparrow\uparrow}$ には u の偶数次、 $\Delta\chi_{\uparrow\downarrow}$ には u の奇数次のみが残る。したがって、

$$\Delta\chi_s(-u) = \Delta\chi_c(u) \quad (46)$$

が成り立つ。 $\Delta\chi_s$ は (42) と (43) から

$$2\pi\Delta \cdot \Delta\chi_s = 1 + u + \left(3 - \frac{\pi^2}{4}\right)u^2 + \left(15 - \frac{3\pi^2}{2}\right)u^3 + \left(105 - \frac{45\pi^2}{4} + \frac{\pi^4}{16}\right)u^4 + \dots \quad (47)$$

となるが、Hartree-Fock 近似 (帯磁率のような量については乱雑位相近似 random phase approximation (RPA) と呼ばれることもある) では

$$2\pi\Delta \cdot \Delta\chi_s = 1 + u + u^2 + u^3 + \dots = \frac{1}{1-u} \quad (48)$$

¹³ A. M. Tsvelik and O. B. Wiegmann: Adv. Phys. 32, 453 (1983); N. Kawakami and A. Okiji: Phys. Lett. 86A, 483 (1981); A. Okiji and N. Kawakami: J. Appl. Phys. 55, 1931 (1984).

である。RPA では $\Delta\chi_s$ は $u=1$ で発散するが、正しい $\Delta\chi_s$ では u の高次の係数は小さくなる。すなわち、RPA は $\Delta\chi_s$ を過大評価していて、RPA 以外の寄与が RPA を殆ど打ち消し、小さい寄与だけが残る。このように揺らぎの寄与（相関効果）は重要である。

$u \rightarrow \infty$ は摂動論では議論出来ないが、物理的に考えれば、電荷の揺らぎは完全に抑えられるから、 $\Delta\chi_c \rightarrow 0$ となるはずである。したがって $\Delta\chi_{\uparrow\downarrow}/\Delta\chi_{\uparrow\uparrow} \rightarrow -1$ が成り立つはずである。

(3) 低温比熱への不純物の寄与

不純物による比熱への寄与 ΔC は Fermi 統計のために T に比例し、その係数は、摂動論を使う一般論から

$$\Delta\gamma = \frac{2\pi^2}{3} k_B \frac{1}{\pi\Delta} \left[1 - \frac{\partial \Sigma_{d\sigma}(i\varepsilon)}{\partial i\varepsilon} \Big|_{\varepsilon=0} \right] \quad (49)$$

がえられる。ここではハーフ・フィリングの場合を考えている。摂動計算によると、

$$1 - \frac{\partial \Sigma_{d\sigma}(i\varepsilon)}{\partial i\varepsilon} \Big|_{\varepsilon=0} = 1 - \left(3 - \frac{\pi^2}{4} \right) u^2 + 0.0550 u^4 + \dots \quad (50)$$

である。(50) と (44) を比べると、

$$1 - \frac{\partial \Sigma_{d\sigma}(i\varepsilon)}{\partial i\varepsilon} \Big|_{\varepsilon=0} = \pi\Delta \cdot \Delta\chi_{\uparrow\uparrow} \quad (51)$$

が成り立っているが、(51) の関係式は、より一般的に、摂動の各次数で成り立つ関係である。

(4) d 電子の状態密度 – 光電子分光スペクトル

d 電子の状態密度

$$N_d(\varepsilon) = \left(-\frac{1}{\pi} \right) \text{Im} \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_d - \Sigma_d(\varepsilon + i\delta)} \quad (\delta \rightarrow +0) \quad (52)$$

が U の増加と共にどう変わるかを図 5 に示す。これは摂動論ではなく数値繰り込み群によるハーフ・フィリングの場合の結果である。 U の増加と共にピークの幅は Δ から次第に狭くなってゆく。 U が十分大きくなると、中央のピーク（近藤ピーク）の幅は T_K （近藤温度）程度になり、幅の広いサイドピークが $\pm U/2$ に生ずる。ハーフ・フィリングの場合には Fermi 準位での $N_d(\varepsilon)$ の値は $T=0$ では U に依らない一定値である。 $N_d(\varepsilon)$ の $\varepsilon < 0$ の部分は光電子分光のスペクトルとして観測されるものである。 $\varepsilon > 0$ は逆光電子分光スペクトルで観測される。

3 Anderson モデルについて成り立つ一般的な関係：局所 Fermi 流体論

摂動論を用いて、十分低温、十分低エネルギーで、いくつかの一般的な関係式を導くことが出来る。この理論は Landau の Fermi 流体論の不純物版で局所 Fermi 流体論という¹⁴。

¹⁴ 現象論的な局所 Fermi 流体論は P. Nozières: J. Low Temp. Phys. 17, 31 (1974)、また、軌道縮退のある場合への拡張は H. Shiba: Prog. Theor. Phys. 54, 967 (1975); A. Yoshimori: Prog. Theor. Phys. 55, 67 (1976) でなされている。

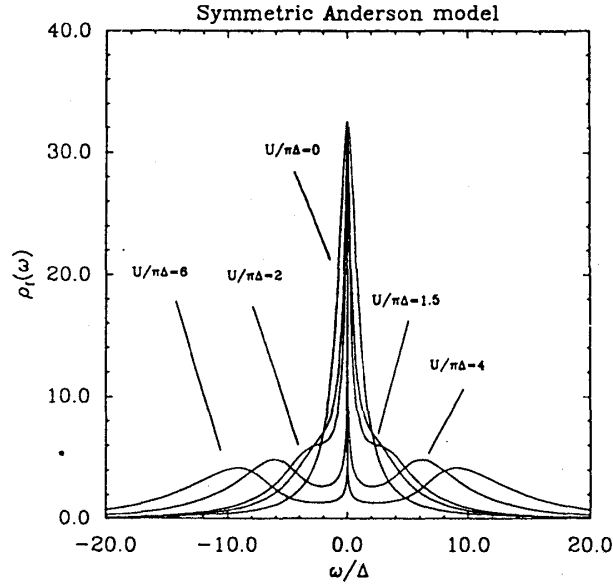


図 5: d 電子の状態密度への U の効果 [T. A. Costi and A. C. Hewson: Phil. Mag. B65, 1165 (1992)]

3.1 Friedel の総和則

Friedel の総和則は不純物によるポテンシャルをスクリーンするため不純物の周りに集まった局在電子数と不純物による散乱の位相のずれの間に成り立つ一般的な関係で、Friedel によって発見されたが¹⁵、電子間の相互作用について摂動論が成り立つ限り一般的に成立するもので、局所 Fermi 流体論の中心をなす関係である¹⁶。

スピン σ の全局在電子数 Δn_σ は d 電子とそれと混成している伝導電子の寄与の和

$$\Delta n_\sigma = \langle n_{d\sigma} \rangle + \sum_{\mathbf{k}} (\langle n_{\mathbf{k}\sigma} \rangle - \langle n_{\mathbf{k}\sigma} \rangle_0) \quad (53)$$

で与えられる。 $\langle \dots \rangle_0$ は不純物がない場合の量である。

スピンを保存する粒子間相互作用についての摂動展開から、 $T = 0$ で

$$\begin{aligned} \Delta n_{d\sigma} &= \left(-\frac{1}{\pi} \right) \text{Im} \log [-G_{d\sigma}^{-1}(i\delta)] \\ &= \left(-\frac{1}{\pi} \right) \text{Im} \log [\varepsilon_d - i\Delta + \Sigma_{d\sigma}(i\delta)] \\ &= \frac{1}{\pi} \eta_\sigma(\varepsilon_F) \end{aligned} \quad (54)$$

がえられる ($\delta \rightarrow 0$)。ここで、 $\Sigma_{d\sigma}(i\delta)$ が実数である ($\Sigma_{d\sigma}(\varepsilon + i\delta)$ の虚部は ε が小さいところでは、 U の各次数で ε^2 に比例する) ことを利用し、位相のずれ

$$\eta_\sigma(\varepsilon_F) = \frac{\pi}{2} - \arctan \frac{\varepsilon_d + \Sigma_{d\sigma}(i\delta)}{\Delta} \quad (55)$$

を用いている。(54) が相互作用のある場合の Friedel の総和則である。この証明は U についての摂動が収束する限り正しく、Fermi 面上で $\Sigma_{d\sigma}(i\delta)$ の虚部 (これは非弾性散乱に対応する) がゼロになることが本質的である。

¹⁵ J. Friedel: Nuovo Cimento Suppl. 7, 287 (1958).

¹⁶ J. S. Langer and V. Ambegaokar: Phys. Rev. 121, 1090 (1961); D. C. Langreth: Phys. Rev. 150, 516 (1966).

$T = 0$ での散乱は (28) における Fermi 準位での値 ($\varepsilon = \varepsilon_F = 0$) より

$$t_\sigma(i\delta) = -\frac{1}{\pi N(\varepsilon_F)} \sin \eta_\sigma(\varepsilon_F) e^{i\eta_\sigma(\varepsilon_F)} \quad (56)$$

であるが、この式に $\eta_\sigma(\varepsilon_F) = \pi \Delta n_{d\sigma}$ を代入すればよい。 $T = 0$ 、ゼロ磁場では $\Delta n_{d\uparrow} = \Delta n_{d\downarrow} = \Delta n_d/2$ より、不純物による電気抵抗は t 行列 (56) の虚数部から

$$\sin^2 \eta(\varepsilon_F) = \sin^2 \left(\frac{\pi}{2} \Delta n_d \right) \quad (57)$$

に比例する。すなわち、抵抗は不純物の局在電子数で完全に決まり、 $\Delta n_d = 1$ のとき最大である。

3.2 Wilson 比

低温の不純物帯磁率の値と低温比熱係数の比を Wilson 比という。

$$R \equiv \frac{\Delta\chi_s/\Delta\chi_s(U=0)}{\Delta\gamma/\Delta\gamma(U=0)} = \frac{\Delta\chi_s}{\frac{1}{2}(\Delta\chi_s + \Delta\chi_c)} \quad (58)$$

が成り立つ。この関係は、 R を決めているのはスピンの揺らぎと電荷の揺らぎの相対的な大きさということである。 $U = 0$ のとき $\Delta\chi_s = \Delta\chi_c$ であるので $R = 1$ である。ハーフ・フィリングについては、 $\Delta\chi_s$ と $\Delta\chi_c$ の U についての摂動展開 (47) と $U \rightarrow +\infty$ では $\chi_c \rightarrow 0$ が期待されることから、 $R \rightarrow 2$ となる。Lea

3.3 Korringa の関係式

動的帯磁率 $\Delta\chi_s(\omega + i\delta)$ の虚数部分は低振動数極限では ω に比例する。その比例係数は、 $T \rightarrow 0$ で、

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \left[\frac{1}{\omega} \Delta\chi_s(\omega + i\delta) \right] = 2\pi \left[\Delta\chi_s(0) \right]^2 \quad (59)$$

を満たすことが証明できる¹⁷。不純物核の NMR のスピン格子緩和時間を T_1 、Knight シフトを K とすると、(59) の左辺は温度 $1/TT_1$ に比例し、右辺は K^2 に比例する。よって、電子間の相互作用 U の値に関係なく、

$$K^2 T_1 T = \text{const.} \quad (60)$$

が成り立つ。右辺は相互作用に無関係な定数である。この関係を Korringa の関係式という。

4 “人工的不純物” 量子ドットと近藤効果

リード線とつながった「量子ドット」は前章の金属中の遷移金属不純物とよく似た系である。量子ドットは「人工的に作った原子」であり、リード線を接触しているときには「人工的に作った不純物原子」になっている。近藤効果の観点から見れば、量子ドットが金属中の遷移金属不純物と比べて格別に新しいということはないようである。しかし、量子ドットの特徴は、普通の不純物とは違って、

¹⁷ H. Shiba: Prog. Theor. Phys. 54, 967 (1975)

構造を変えたり、外部から量子ドットのパラメーターを制御できるなど、研究者の手によってデザインできるので、それから学べることは多い¹⁸。

量子ドットは模式的に描けば図6のような二重バリアーになる¹⁹。電子間の相互作用が無視できるならば、この系は量子力学のポテンシャル問題の演習問題の1つである。左のリード線から電子が入る。 $i=1$ を左のバリアー、 $i=2$ を右のバリアーとしよう。バリアーの左から振幅1の波が入ったときの透過波の振幅を t 、反射波の振幅を r 、バリアーの右から波が入ったときの透過波の振幅を t' 、反射波の振幅を r' とすると、二重バリアーの透過振幅は

$$t = \frac{t_1 t_2 e^{ikd}}{1 - r_2 r_1' e^{2ikd}} \quad (61)$$

となることが分かる。ここで、 d は2つのバリアー間の距離、 k は電子の波数で、エネルギー E と $E = (\hbar k)^2/2m$ という関係にある。

$$r_2 r_1' = |r_2 r_1'| e^{i\delta} \quad (62)$$

とおくと、(61) から透過確率 T は

$$T = |t|^2 = \frac{T_1 T_2}{1 + R_1 R_2 - 2\sqrt{R_1 R_2} \cos(2kd + \delta)} \quad (63)$$

である。 $T_i = |t_i|^2$ 、 $R_i = |r_i|^2$ で、当然ながら、 $T + R = 1$ を満たす。透過率 T_i が小さいときには (63) は

$$T = \frac{T_1 T_2}{(T_1 + T_2)^2/4 + 2(1 - \cos\theta)} \quad (64)$$

と簡単化できる。ここで $\theta = 2kd + \delta$ である。共鳴エネルギー E_r は $2kd + \delta = 2\pi n$ (n :整数) から決まる。(64) を E_r で展開すると

$$T = \frac{4T_1 T_2}{(T_1 + T_2)^2} \frac{\Delta^2}{(E - E_r)^2 + \Delta^2} \quad (65)$$

という表式が得られる。 $\Delta = (T_1 + T_2)(dE/d\theta|_{E=E_r})/2$ は共鳴の幅である。 $T_1 = T_2$ のときには共鳴の中心で透過率は1になる。

以上の結果は、この系が Anderson モデルで記述できることを示している。ここでの議論で抜けている量子ドット内の電子間相互作用の効果を考えるには Anderson モデルが便利である。

GaAs-AlGaAs-InGaAs-AlGaAs-GaAs を積み重ねた「縦型量子ドット」が作成され (図7)、その場合には真中の InGaAs が量子ドットとなり、それを挟む AlGaAs がバリアーとなっている。この場合の量子ドットの電子を閉じ込めるポテンシャルはパンケーキ型で、内部の電子状態は2次元調和ポテンシャル中の電子として記述される (残りの1つの方向は電子状態が量子化されている)。また、パンケーキに垂直に磁場をかけることができる。

一様磁場の下での2次元調和ポテンシャル中の電子のハミルトニアンは、

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left[\left(p_x - \frac{e}{c} A_x \right)^2 + \left(p_y - \frac{e}{c} A_y \right)^2 \right] + \frac{1}{2} m \omega_0^2 (x^2 + y^2) \quad (66)$$

¹⁸ S. Sasaki and S. Tarucha: J. Phys. Soc. Jpn. 74, 88 (2005); M. Eto: J. Phys. Soc. Jpn. 74, 95 (2005)

¹⁹ 勝本信吾: メソスコピック系 (朝倉書店、2003 年)

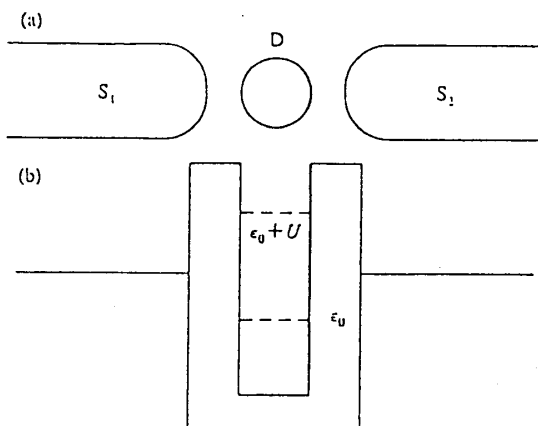


図 6: (a) 量子ドット (D) と左右のリード線 (S_1 , S_2)。 (b) 量子ドットを含む系の電子状態の模式図。量子ドット内での一粒子エネルギーは逆向きスピンの電子がいないときには ϵ_0 、逆向きスピンの電子がいるときには $\epsilon_0 + U$ である。ここで U は電子間のクーロン相互作用である。

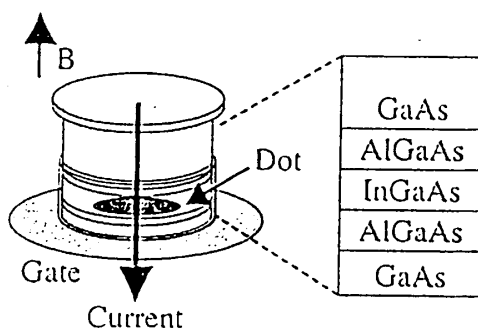


図 7: 縦型量子ドットの模式図

で与えられる。今は半導体 GaAs を基にした系を考えているので、電子スピンのゼーマン効果は軌道への磁場効果に比べて小さいので、無視している。このハミルトニアン固有値、固有関数は求まっている²⁰。それによると、固有値は

$$E_{n\ell} = (2n + |\ell| + 1) \sqrt{\omega_0^2 + \omega^2/4} - \frac{\hbar\omega}{2} \ell \quad (67)$$

である。ここで、2つの量子数は $n = 0, 1, 2, \dots$; $\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 。また、 $\omega = eH/mc$ である。 $\omega = 0$ で起こっている縮退は $x-y$ 面内の回転対称性によるものである²¹。

エネルギー準位 (n, ℓ) を磁場の関数としてプロットすると図 8 のようになる。この図で注目すべき点は適当な強さの磁場でエネルギー準位の交差が起こることである。交差する点では縮退度が高くなっている。この縮退度の大きさが近藤温度に大きく影響する。

²⁰ V. Fock: Z. Phys. 47, 446 (1928).

²¹ $\omega = 0$ のときには、 x 方向、 y 方向が互いに独立な調和振動子となるから、縮退の様子は容易に理解できるであろう。

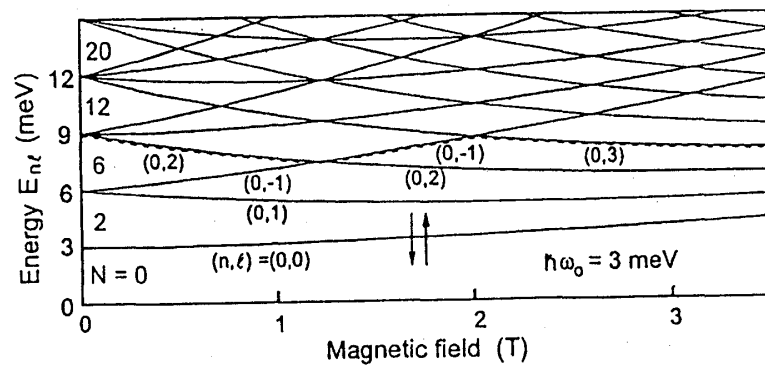


図 8: 縦型量子ドットのエネルギー準位の磁場依存性

化学ポテンシャルを制御すると、この人工原子（量子ドット）内の電子数を変化させることができる。人工原子内の電子数 n が 2 の場合には $(0,0)$ にスピン \uparrow, \downarrow が入る。 $n=4$ の場合には、 $\omega=0$ のときを考えると、軌道が $(0,+1)$ と $(0,-1)$ の 2 つあるから、スピンを考えると全部で 6 つの状態（全スピン $S=1$ が 1 つ、 $S=0$ が 3 つ）ある。電子間のクーロン相互作用によるフント則から、最もエネルギーが低い状態は軌道が $(0,+1)$ と $(0,-1)$ にスピンをそろえて 1 つずつ電子が入った $S=1$ の状態である。 ω が大きくなると、 $(0,+1)$ に \uparrow, \downarrow のスピンの電子が入った $S=0$ の状態が最もエネルギーが低くなる。よって、 ω の増加に伴って、ある点を境にして、 $S=1$ から $S=0$ へ移り変わる。リード線と量子ドットの波動関数の混成による近藤効果は、このような量子ドットの準位構造を反映して近藤温度が変化する。

5 近藤効果と超伝導

磁性不純物の電子と金属の伝導電子とがスピン—重項を形成して、低温において磁性不純物のスピンの消失するのが近藤効果である。一方、超伝導状態では伝導電子同士がクーパー対（それは、多くの場合、スピン—重項である）を形成し、それがボーズ凝縮している。したがって、超伝導体と相互作用している磁気モーメントは互いに競合的に影響しあう。この競合関係は近藤温度 T_K と超伝導転移温度 T_c という両者の特徴的温度の大小関係により整理できる。ここではの解説では近藤効果と超伝導の関係を概観する²²。

5.1 超伝導体中の磁性不純物

まずは、典型的な超伝導体（BCS 理論に合う BCS 超伝導体）を対象にして話を進める。超伝導は上向きスピンと下向きスピンの電子の対（クーパー対）のボーズ凝縮現象である。磁性不純物は、その磁気モーメントの向きに応じて、クーパー対を構成する二つの電子に異なる影響を与えるのでクーパー対を壊す働きがある。このために、超伝導体に磁性不純物を混ぜると、その転移温度は微量

²² この章の内容は、斯波弘行：日本物理学会誌 60, 95 (2005) と同一である。なお、関連するレビューとして A. V. Balatsky et al.: cond-mat/0411318 がある。

な磁性不純物によって著しく低下する。一方、非磁性不純物の場合は超伝導への影響は小さい。この磁性不純物の影響の問題は Abrikosov と Gorkov が初めて解明した²³。彼らは磁性不純物と電子とのスピンの向きに依存する相互作用 (sd 交換相互作用) J による電子の散乱に対して最低次の第 1 ボルン近似 (self-consistent Born approx.) を適用し、さらに有限濃度の不純物の平均的な効果を取り入れた。しかし、近藤理論は J の高次項の影響を調べる必要があることを示している。

5.1.1 基底状態と励起状態

超伝導体中の近藤効果の問題を研究したのは宗田ら最初である²⁴。彼らは磁性不純物の効果として J についての摂動論を適用し、(近藤理論同様に) 第 2 ボルン近似まで考慮した。この取り扱いが $k_B T_K \ll \Delta$ の場合に正しい。超伝導体中にスピンの大きさ $S = 1/2$ を持つ磁性不純物が 1 個あるときの基底状態と励起状態は、彼らによれば次のようになる。系の基底状態が磁性不純物から受ける影響は超伝導ギャップの存在によって小さく、磁性不純物もほとんど自由スピンの状態を保つ。基底状態は系の全スピンの $1/2$ (2 重項) の状態にある。一方、励起状態は $J < 0$ (反強磁性的相互作用) の場合には、最も低い励起状態は全スピン 0 (1 重項) の超伝導ギャップ内にある“束縛状態 (局在励起準位)”で、そのエネルギーは

$$E_B = \Delta \left[1 - \frac{\pi^2}{2} (\bar{J} N(\epsilon_F))^2 (S+1)^2 \right] \quad (68)$$

である。($J > 0$ の場合には、全スピン 1 のスピン 3 重項励起状態の束縛状態があり、そのエネルギーは (68) で $S+1$ を S で置き換えられた式で与えられる。以後、話を $J < 0$ の場合に限る。) ここで $N(\epsilon_F)$ はノーマル状態でのフェルミ準位における金属の伝導電子の状態密度、 \bar{J} は近藤効果による J の 2 次の補正項の入った有効交換相互作用

$$\bar{J} = J \left[1 - J N(\epsilon_F) \log(D/\Delta) \right] \quad (69)$$

である。(68) のエネルギーは常に Δ より小さいから、このスピン 1 重項は磁性不純物近傍に局在した状態である。他方、全スピン 1 のスピン 3 重項の励起状態は、 $J < 0$ の場合には磁性不純物との相互作用エネルギーを損ずるために束縛状態を形成しない。スピン一重項束縛状態 (68) の形成による超伝導状態での状態密度の概念図を描くと図 9 のようになる。超伝導体では電子とホールとが混じっているの、状態密度には束縛状態が正、負のエネルギーに対称的に出現する。これと比較すべき実験は後に示す。

近藤温度 T_K は $k_B T_K = D \exp(1/JN(\epsilon_F))$ (ここで $J < 0$) で与えられるから、(69) の括弧内第 2 項が 1 程度となるのは $J < 0$ で

$$-JN(\epsilon_F) \log(D/\Delta) \sim 1 \quad (70)$$

を満たすときである。これは $\Delta \sim k_B T_K$ と等価である。したがって、(68) は括弧内の第 2 項が小さい $k_B T_K/\Delta \ll 1$ のときに使える式であって、 $k_B T_K/\Delta \gg 1$ の場合には適用出来ない。

こうして $k_B T_K/\Delta$ の全領域をカバーする理論が必要になる。そのような理論を求めて多くの理論家が努力した。その中では Müller-Hartmann と Zittartz (MH-Z) の理論が最もよく知られている²⁵。

²³ A. A. Abrikosov and L. P. Gorkov: Sov. Phys. JETP 12, 1243 (1961).

²⁴ T. Soda, T. Matsuura and Y. Nagaoka: Prog. Theor. Phys. 38, 551 (1967).

²⁵ E. Müller-Hartmann and J. Zittartz: Z. Phys. 234, 58 (1970); E. Müller-Hartmann: *Magnetism* (ed. by H. Suhl, Academic 1973) Vol.5, p.353.

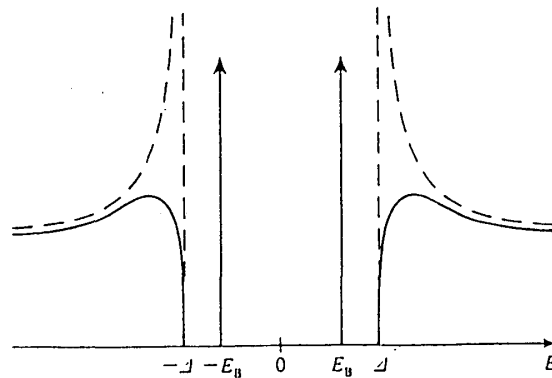


図 9: 磁性不純物を含む超伝導体の状態密度 (破線は不純物がないとき、実線は不純物が入った場合) の模式図。正 (負) のエネルギー側は系へ電子を付け加える (系から電子を取る) 場合に対応する。 $E = 0$ に関して正負対称に束縛状態 E_B が出現する。これに伴って、 $|E| > \Delta$ にある連続的エネルギー準位の状態密度は減少する。

しかし、MH-Z 理論はその定式化に含まれる仮定のために $k_B T_K / \Delta > 1$ では信頼出来ないということは当初から言われていたし、実際、実験との比較においても $k_B T_K / \Delta > 1$ では不一致があることは多くの研究者によって指摘されてきた。この問題点を解決するには少し時間がかかった。というのは、MH-Z 理論の頃にはノーマル状態 ($\Delta \rightarrow 0$) の金属中の磁性不純物の有限温度から基底状態までを記述する信頼できる理論がまだなかったからである。

そのような理論ができる以前に、近藤効果を見出し、磁性イオンを“古典スピン” (あるいはイジング・スピン) として扱う範囲での摂動論によらない理論が提出された²⁶。その場合の答えは極めて簡単で、超伝導ギャップ内には常に束縛状態

$$E_B = \Delta \frac{1 - (JSN(\epsilon_F)\pi/2)^2}{1 + (JSN(\epsilon_F)\pi/2)^2} \quad (71)$$

が存在し、このエネルギーは J を大きくしていくと、 E_B が 0 になる点 $J = J_c$ があり、 $J > J_c$ では E_B は負になる。励起エネルギーが負になるところでは励起状態と基底状態の入れ替えが起こっているのである。すなわち、 $J > J_c$ ではすべての電子が \uparrow, \downarrow スピンでクーパー対を作るよりも、不純物スピンとの結合を優先して、一つのクーパー対を壊し、そのうちの一つの電子と不純物スピンの結合した状態が有利であり、それが基底状態になっている²⁷。

1970 年代の初めに、K. Wilson, P. Nozières, 山田耕作と芳田奎によってノーマル状態での金属中の近藤効果の完全な理論が出来上がった。それによって初めて、超伝導体中の近藤効果の $k_B T_K / \Delta$ の全領域をカバーする理論への道が開かれた。

特に、 $k_B T_K / \Delta \gg 1$ の極限では、超伝導は近藤効果に対しては弱い摂動と見なすことができる。山田-芳田らの研究によれば、 $T \ll T_K$ では磁気モーメントは消失し、磁性不純物は“非磁性の共鳴散乱体”と等価になる。ただし、共鳴準位上の電子間相互作用は有効値に弱められてはいるが、存在する。このような状態を“局所フェルミ流体” (ランダウのフェルミ流体の不純物版) という。この

²⁶ Yu Lu: Acta Physica Sinica 21, 75 (1965); H. Shiba: Prog. Theor. Phys. 40, 435 (1968).

²⁷ A. Sakurai: Prog. Theor. Phys. 44 (1970) 1472.

局所フェルミ流体の理論を拡張して超伝導状態を扱うことが松浦によってなされた²⁸。松浦によれば、そのような極限でも超伝導ギャップ内に束縛準位が形成され、そのエネルギーは

$$E_B = \Delta(1 - 2\alpha^2) \quad (72)$$

$$\alpha \simeq \frac{\pi}{4} \frac{\Delta}{k_B T_K} \ln \left(\frac{4}{\pi} \frac{k_B T_K}{\Delta} e \right) \ll 1 \quad (73)$$

で与えられる。このエネルギーは Δ に極めて近い。基底状態は近藤効果で形成されたスピン一重項（近藤一重項）状態であり、励起状態はスピン二重項である。これは $\Delta \rightarrow 0$ のノーマル状態と自然につながる解になっている。

これで $k_B T_K / \Delta \ll 1$ と $k_B T_K / \Delta \gg 1$ の両極限は分かったことになる。全領域での基底状態、励起状態について確かな結果を得るには Wilson の数値繰り込み群の方法を用いるのが最善である。それを用いた計算結果を図 2 に示す²⁹。古典スピンの結果と同様に 0 を横切る点が存在する。予想されたように、横切る点は $k_B T_K / \Delta \sim 1$ 辺りである。この図はスピン二重項の最低エネルギー状態から始ったスピン一重項の最低エネルギー状態を示しているの、負の領域は基底状態がスピン一重項であることを示している。図 10 で 0 を横切る点の左右では基底状態の性格が違っていることを反映して、磁性不純物の影響も異なることは容易に想像できる。

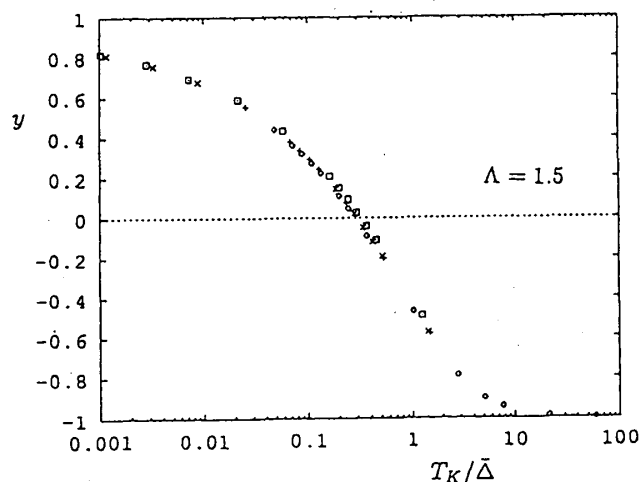


図 10: エネルギー・ギャップ内の局在励起準位の励起エネルギー E_B の $k_B T_K / \Delta$ 依存性。 $E_B < 0$ は基底状態がスピン一重項の場合に対応し、励起エネルギーは $|E|$ である。実線は繰り込み群の結果をスムーズにつないだものである。[J. Phys. Soc. Jpn. 61, 3239 (1992) の図に少し手を加えた。]

磁性不純物の超伝導への影響の実験的研究は古くからあるが、1 個の不純物の効果を取り出してそれを直接“見る”ことができるようになったのは、走査トンネル顕微鏡と走査トンネル分光学の実験が進展した最近のことである。図 11 に挙げた結果は、IBM グループによる報告で、超伝導体 Nb の表面に不純物 (Mn、Gd、あるいは、Ag) を付けて、不純物からの距離を変えて各点でトンネル分光法により状態密度を測り、不純物から十分遠い (30 \AA で、不純物の影響が無視できる) 点での状態

²⁸ T. Matsuura: Prog. Theor. Phys. 57, 1823 (1977).

²⁹ K. Satori et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 61, 3239 (1992); O. Sakai et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 62, 3181 (1993). Anderson モデルを用いた計算は T. Yoshioka and Y. Ohashi: J. Phys. Soc. Jpn. 69, 1812 (2000).

密度を差し引き、純粋に不純物による状態密度の変化分に相当するものを求めたものである³⁰。Agの場合はノイズと思われる変動を除くと、期待通り、不純物の影響は無視できる。一方、MnとGdの場合には $\pm 1.5 \text{ meV}$ のNbの超伝導ギャップの端から状態が取られて、ギャップ内に状態が形成されていることが分かる。このギャップ内の状態は不純物近傍に局在しているから束縛状態である³¹。束縛状態の位置は正負の電圧 V に関して対称的に現れるが、よく見るとスペクトルの強度は非対称である。スペクトルの強度は波動関数の情報を与えるもので、この非対称性は電子側とホール側が完全には対称でないことを示す。非対称性の起源としては、不純物によるスピンに依存しないポテンシャル散乱の存在が考えられる³²。図11を見ると、Mnでは V の負の側がピークが高いから、引力的ポテンシャル、Gdでは弱い斥力的ポテンシャルの存在を仮定すると非対称性は取りあえず説明可能であるが、別の起源があるかも知れない。このように走査トンネル顕微鏡、走査トンネル分光という実験から個々の不純物についてその近傍の電子状態が詳しく分かってきた。

5.1.2 対破壊の大きさと近藤効果

前にも述べたように、磁性不純物は超伝導のクーパー対を壊す。その破壊の程度は超伝導転移温度 T_c が不純物の濃度に比例して低下するところに明瞭に反映する。不純物の単位濃度当たりの T_c の減少の大きさは1個の磁性不純物の性質を表す量であって、 T_K/T_{c0} （この T_{c0} は不純物を含まないときの転移温度である）の大きさを反映する量である。量子モンテカルロ法を用いたこの量の計算結果を図12に示す。この図が意味しているのは次のことである。 $T_K/T_{c0} \gg 1$ の場合には超伝導転移温度 T_{c0} の温度領域では磁気モーメントは既に消失しているので、超伝導を壊す力は小さい。逆に、 $T_K/T_{c0} \ll 1$ の場合には磁性不純物との相互作用が超伝導の引力に比べ弱いから、対を壊す力は弱い。結局、 T_c の減少の大きさは $T_K/T_c \sim 1$ で最も大きい。すなわち、 T_K/T_c の大小はクーパー対の破壊の大きさにはっきり反映する。

T_c の減少の程度が磁性不純物の近藤温度 T_K と T_c に依存することを示す現象として超伝導転移温度の磁性不純物濃度への特異な依存性がある。図13に示すのは超伝導合金 $(\text{La,Ce})\text{Al}_2$ における T_c の不純物Ceの濃度依存性である。Abrikosov-Gorkov理論から期待される振る舞いから明瞭にずれているが、これは次のように近藤効果の影響で起きていると考えられる。不純物を含まないときの超伝導体の転移温度 T_{c0} が T_K よりかなり高いとしよう。不純物濃度が増加すると T_c は下がるが、図12が示すように、 T_K に近づくほど T_c の降下が急になり、 T_c の不純物濃度依存性はAG理論からの明瞭にずれることになる。図13を見ると、 $0.6 < n < 0.67$ の範囲の濃度では、高温から温度を下げると、 T_{c1} で超伝導になり、さらに低い温度 T_{c2} で再びノーマル状態に戻る、転移点が2つある。これをリエントラントな振る舞いという。このような振る舞いはMüller-Hartmann-Zittartz (MH-Z)によって近藤効果の近似的取り扱いから実験の前に予言していた³³。温度が T_{c2} より十分低くなると、近藤効果によってスピンは消失するから不純物の超伝導を破壊する力は弱まり、もう一度超伝導になる（すなわち、第3の転移温度 T_{c3} が存在する）であろうというのがMH-Zの結論であった。図12の計算を有限濃度に拡張した理論計算からも、 T_{c0}/T_K が適当な大きさの場合にはリ

³⁰ A. Yazdani et al.: Science 275, 1767 (1997).

³¹ Gdの場合には $J > 0$ （強磁性的相互作用）であるから近藤効果は重要ではない。むしろスピンが大きいので古典スピンとしての扱いが適用できる。

³² M. I. Salkola, A. V. Balatsky and J. R. Schrieffer: Phys. Rev. B55, 12648 (1997).

³³ E. Müller-Hartmann and J. Zittartz: Phys. Rev. Lett. 26, 428 (1971).

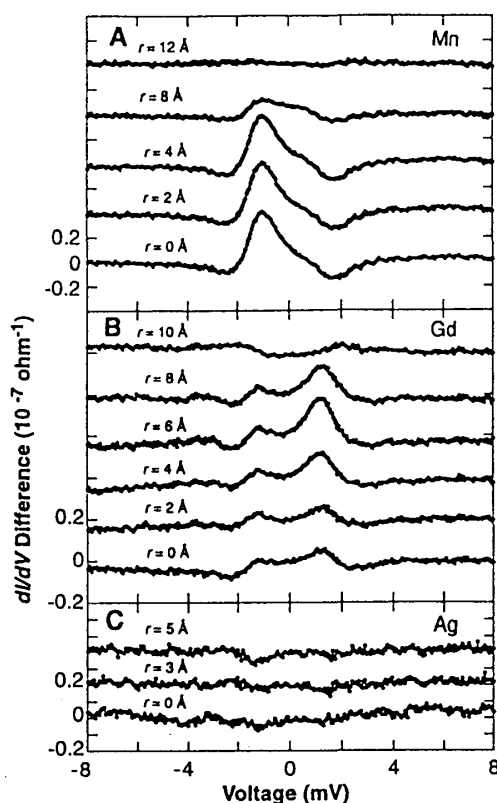


図 11: 超伝導 Nb の表面上に Mn (A 図) あるいは Gd (B 図)、Ag (C 図) を不純物として着けた系での STS で観測された状態密度の変化。[A. Yazdani et al.: Science 275, 1767 (1997)]

エントラントな振るまいが再現されているが、 T_{c3} の存在についてははっきりしていない。 T_{c3} の存在については図 13 に示した実験では明確でないが、La と Y を混ぜ、その中に不純物として Ce を入れる (La,Y)Ce において T_{c3} の存在を示唆するデータが報告されている³⁴。

これまで超伝導転移温度とエネルギーギャップ中の束縛状態を中心に磁性不純物の超伝導への影響について述べたが、近藤効果は磁性不純物を含む超伝導体の他の様々な物理量にも反映している³⁵。

5.1.3 異方的超伝導の場合

これまでの話はすべて超伝導体として最も簡単な BCS 超伝導体 (s 波超伝導体で、エネルギー・ギャップ Δ_k がフェルミ面上の k の方向に依らない) を対象としてきた。「異方的超伝導体」の場合はどうか。

まず、等方的 BCS 超伝導体の場合と異なり、異方的超伝導の場合は不純物のスピンの依存しない

³⁴ K. Winzer: Solid State Comm. 24, 551 (1977) .

³⁵ B. Maple: Magnetism (ed. by H. Suhl, Academic 1973) Vol.5, p.289; 益田義賀: 日本物理学会誌 40, 931 (1985) .

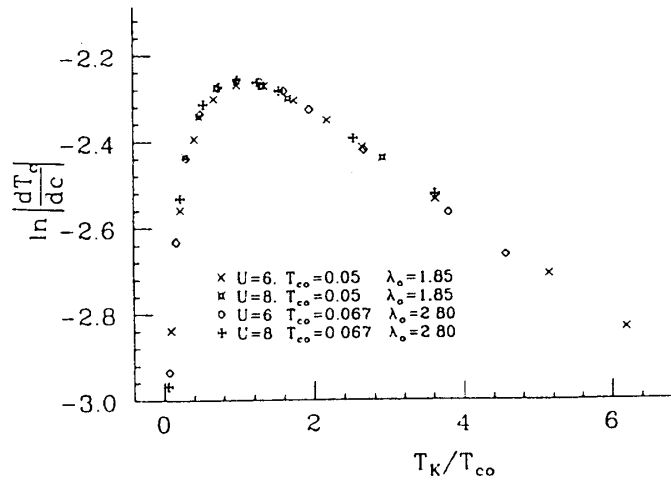


図 12: 1 個の磁性不純物による超伝導転移温度の減少の T_K/T_{c0} 依存性。[M. Jarrell: Phys. Rev. Lett. 61, 2612 (1988) ; M. Jarrell: Phys. Rev. B41, 4815 (1990) . からの引用]。この図の中の記号の違いは計算に用いた理論のパラメーターの組の違いであり、本質的なことではないので、とりあえず無視して頂きたい。

ポテンシャル散乱も超伝導のクーパ対を壊す働きがある。実際、非磁性不純物によって超伝導転移温度が著しく低下するかどうかは異方的超伝導を同定する方法の一つになっている。

異方的超伝導体中の近藤効果が、確かに、s 波の等方的超伝導体の場合と異なることを示す理論計算の例を一つだけ挙げる。異方的な超伝導体として、 $p_x + ip_y$ の時間反転対称性を破るスピン三重項超伝導体を仮定し（これは Sr_2RuO_4 の超伝導を理論的に扱い易いように少し簡単化したものである）、この超伝導体中にスピンの大きさ $1/2$ の不純物があるという理論的モデルが研究されている³⁶。数値繰り込み群による詳しい研究によれば、この場合には T_K/T_c がいかに大きくても基底状態はスピン 2 重項に留まり、スピン 1 重項が基底状態として実現することはない。

5.2 スピンに依存するトンネル現象とジョセフソン効果

次に Josephson 結合における近藤効果について述べる。2つの超伝導体が電子相関の強いセンターを介して弱く結合しているとしよう。具体的には、量子ドットを介して2つの超伝導体が接しているケースを考える（図 6(a)）。この系は前節で考えた磁性不純物を含む超伝導体とほとんど同じであるが、違うところは、この節で考える系では2つの超伝導体の秩序パラメーターの位相が一般に異なることである。

一般に、2つの超伝導体が弱く接していると、両者の間には界面を通しての相互作用がある。その相互作用エネルギー（ジョセフソン結合）は2つ超伝導体の超伝導秩序パラメーターの位相差 $\theta = \theta_1 - \theta_2$ に依存する。これがジョセフソン電流の起源である³⁷。通常は、そのエネルギーは $\cos \theta$ に比例し、

³⁶ M. Matsumoto and M. Koga: J. Phys. Soc. Jpn. 70, 2860 (2001) ; M. Koga and M. Matsumoto: J. Phys. Soc. Jpn. 71, 943 (2002) .

³⁷ B. Josephson: Phys. Lett. 1, 251 (1962) .

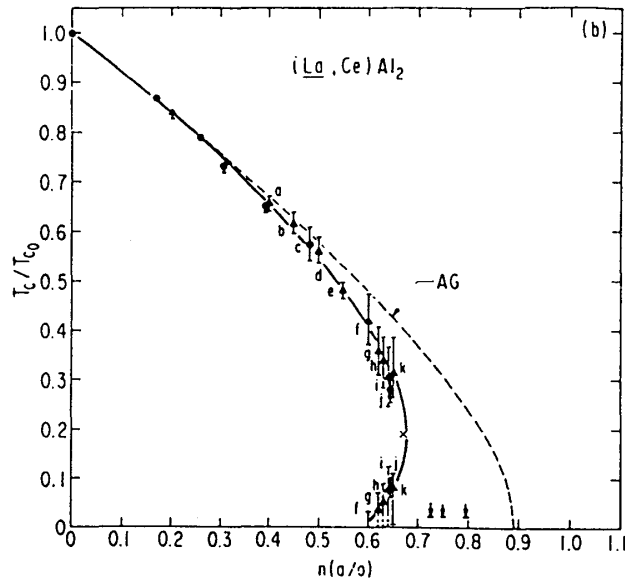


図 13: 超伝導合金 $(\text{La}, \text{Ce})\text{Al}_2$ における超伝導転移温度の Ce 濃度依存性。 n は不純物である Ce の濃度 (at.%) である。破線 (AG) は Abrikosov-Gorkov 理論の予言である。 $n > 0.7$ では、図に記入されている温度以上では超伝導への転移が確認できなかった。 [M. B. Maple et al.: Solid State Comm. 11, 829 (1972) . より引用]

$\theta = 0$ のときが最低である。すなわち、2つの超伝導体はその位相をそろえようとする。

5.2.1 量子ドットを介したジョセフソン接合

図 6(a) のような状況で、相関の強いセンター (量子ドット) に局在スピンの形成されているとしよう。このとき、2つの超伝導体 (S_1, S_2) の間のジョセフソン結合には、電子スピンに依存しないトンネル過程と電子スピンと局在スピンの依存するトンネル過程の両方がある。電子スピンに依存しないトンネル過程の行列を T 、局在スピン \vec{S} に依存するトンネル過程の行列を J とすると、2次の範囲で、相互作用エネルギー $\Delta E(\theta)$ は

$$\Delta E(\theta) \propto -(|T|^2 - |J|^2 S(S+1)) \cos \theta \quad (74)$$

となる³⁸。ジョセフソン電流 I は

$$I = \frac{\partial \Delta E(\theta)}{\partial \theta} \propto (|T|^2 - |J|^2 S(S+1)) \sin \theta \quad (75)$$

で与えられる。ここで注目すべき点は (74) において、スピンに依存するトンネル項の符号が負であることである。この符号の違いは次のように理解できる。ジョセフソン結合は左の超伝導体のクーパ対を右の超伝導体へ移すプロセスから生ずるが、クーパ対は上向き、下向きの電子から成り、スピンに依存するトンネル過程である J 項の行列要素は2つの電子で符号が逆であるので、(74) の J の寄与の符号が負になるというわけである。

³⁸ I. O. Kulik: Sov. Phys. JETP: 22 (1966) 841; H. Shiba and T. Soda: Prog. Theor. Phys. 41 (1969) 25.

(74)において、もし T 項より J 項が勝るならば、 $\theta = \pi$ のときがエネルギー最低になる。このように位相差を π にするような結合を“ π 結合”という。 π 結合は最近いろいろな系で興味を持たれている。例えば、「超伝導体-強磁性体-超伝導体」という接合で π 結合が実現できる³⁹。また、 d 波超伝導体と s 波超伝導体との接合においても適当な組み合わせにより可能になる⁴⁰。

量子ドットを介するトンネルの場合、図 6(b) のように、量子ドットは共鳴準位のような役割を果たしている。量子ドット内のクーロン相互作用のために、量子ドットには平均として電子が 1 個入った状態が実現しているとしよう。その場合には、クーロン相互作用は電子のトンネル効果を妨げるように働くから、トンネル電流は小さくなる。

量子ドットに上向きスピンの電子が 1 個入っているとしよう。電子が左の超伝導体から右の超伝導体へ移動するには、次の 2 つのプロセスによる。(1) 左から下向きスピンの電子が t_1 で共鳴準位に移り、共鳴準位には一時的に 2 つの電子が入る。次に、共鳴準位から 1 つの電子が t_2 で右へ移る。(2) まず t_2 で共鳴準位の上向きスピンの電子が右へ移り、次に左から 1 個の電子が t_1 で共鳴準位を埋める。この 2 つのプロセスの和が T 、 J を与え、

$$T = t_1 t_2 \left(\frac{1}{\varepsilon_0} + \frac{1}{\varepsilon_0 + U} \right) \quad (76)$$

$$J = t_1 t_2 \left(\frac{1}{\varepsilon_0} - \frac{1}{\varepsilon_0 + U} \right) \quad (77)$$

である。ここで、 ε_0 はフェルミ準位から測った量子ドットの共鳴準位のエネルギー、 U は量子ドットに電子が 2 個入ったときのクーロン・エネルギーである。量子ドットに平均的に電子が 1 個いるときには $\varepsilon_0 < 0 < \varepsilon_0 + U$ が成立するから、そのときには T は J より小さい。よって、ジョセフソン結合エネルギーを最小にするのは $\theta = \pi$ である。

以上をまとめると、量子ドットに平均的に電子が 1 個収容されていて局在スピンを持つ状況では、トンネル過程を摂動論で扱えるとき、ジョセフソン結合は π 結合をもたらす。それでは、近藤効果によって局在スピンの消失したらどうなるだろうか？これが次の問題である。

5.2.2 π 結合の抑制

量子ドットと左右の超伝導体との波動関数の混成 t_1, t_2 が十分強くなると、近藤温度 T_K が上昇し、量子ドットの磁気モーメントが抑えられ、非磁性化する。

T_K が十分大きい極限では、量子ドットは非磁性の共鳴準位と同等になる（量子ドット中の平均電子数が 1 の場合には、共鳴準位はフェルミ準位にあり、“近藤共鳴”と呼ばれる）。この極限ではジョセフソン電流は

$$I = \frac{2e}{\hbar} \frac{\Gamma_1 \Gamma_2}{(\Gamma_1 + \Gamma_2)^2} \frac{\Delta \sin \theta}{\sqrt{1 - \frac{4\Gamma_1 \Gamma_2}{(\Gamma_1 + \Gamma_2)^2} \sin^2 \frac{\theta}{2}}} \quad (78)$$

で与えられる⁴¹。ここで、 $\Gamma_i = \pi |t_i|^2 \rho$ ($i = 1, 2$) は量子ドットの準位と左右の金属との結合による準位の幅である。この形から分かるように、ジョセフソン結合エネルギーは $\theta = 0$ に最小値がある。すなわち、磁気モーメントの消失と共に π 結合が抑制されて、通常のジョセフソン結合になっている。

³⁹ V. V. Ryazanov et al.: Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 2427.

⁴⁰ M. Sigrist and T. M. Rice: J. Phys. Soc. Jpn. 61, 4283 (1992).

⁴¹ L. I. Glazman and K. A. Matveev: JETP Lett. 49, 659 (1989); D. Matsumoto: J. Phys. Soc. Jpn. 70, 492 (2001).

る。(78) から分かるように、 $\Gamma_1 \sim \Gamma_2$ のときには、分母のために、 I の θ 依存性は $\sin \theta$ から著しくずれる。(78) の分母に θ に依存する項があるのは、電子が量子ドットと超伝導の間を何回も行き来することに起因している⁴²。分母はアンドレーエフ (Andreev) 束縛状態が

$$E_A = \pm \Delta \sqrt{1 - \frac{4\Gamma_1\Gamma_2}{(\Gamma_1 + \Gamma_2)^2} \sin^2 \frac{\theta}{2}} \quad (79)$$

に存在することと密接な関係がある。特に、 $\Gamma_1 = \Gamma_2$ の場合には、(79) のアンドレーエフ束縛状態は $\theta = \pi$ でちょうどフェルミ・エネルギーの上に位置する。これに対応して (78) の電流の θ 依存性は $\theta = \pi$ で不連続になる。

以上をまとめて、 T_K の小さい極限では π 結合、 T_K の大きい極限では正常結合が実現する。トンネル電流は $k_B T_K / \Delta \ll 1$ では小さく、 $k_B T_K / \Delta > 1$ ではフェルミ準位に形成される“近藤共鳴”のために大きくなる。この移り変わりについては多くの研究があるが⁴³、最近ウィルソンの数値繰り込み群理論が適用され、信頼できる答が得られつつある⁴⁴。正常結合と π 結合の間の移り変わりは $T_K / \Delta \sim 1$ で 1 次相転移的に起こることが分かった。なお、実験研究も進展しつつあり、トンネル電流の大きさについて上に述べたことが観測されている⁴⁵。

6 内部構造を持つ希土類不純物による近藤効果

表 2: 希土類イオンの基底状態

希土類イオン	4f 電子数	L	S	J
Ce ⁴⁺	0	0	0	0
Ce ³⁺	1	3	1/2	5/2
Pr ³⁺	2	5	1	4
Nd ³⁺	3	6	3/2	9/2
Pm ³⁺	4	6	2	4
Sm ³⁺	5	5	5/2	5/2
Sm ²⁺ Eu ³⁺	6	3	3	0
Eu ²⁺ Gd ³⁺	7	0	7/2	7/2
Tb ³⁺	8	3	3	6
Dy ³⁺	9	5	5/2	15/2
Ho ³⁺	10	6	2	8
Er ³⁺	11	6	3/2	15/2
Tm ³⁺	12	5	1	6
Tm ²⁺ Yb ³⁺	13	3	1/2	7/2
Yb ²⁺	14	0	0	0

L : 全軌道角運動量、 S : 全スピン、 J は基底状態での全角運動量で、スピン軌道相互作用により、 $n < 7$ では L と S は逆向き、 $n > 7$ では平行になる。

希土類元素は 4f 軌道が部分的に満たされた元素である。4f 軌道は原子の内側に位置しているので、4f 軌道上での電子間のクーロン相互作用は大きい。そのため、希土類化合物（あるいは希土類金属）は、多くの場合、温度が低くなると反強磁性などの磁気秩序を示す。典型例は Gd である。希

⁴² 2つの超伝導体が金属をサンドウィッチ状に挟んでいるとき、Josephson 電流 I が $\sin \theta$ からずれることが石井力によって指摘されている。C. Ishii: Prog. Theor. Phys. 44, 1525 (1970), C. W. Beenakker and H. van Houten: Phys. Rev. Lett. 66, 3056 (1991), A. Furusaki, H. Takayanagi and M. Tsukada: Phys. Rev. Lett. 67, 132 (1991) を参照。

⁴³ S. Ishizuka et al.: Phys. Rev. B52, 8358 (1995); A. A. Clerk and V. Ambegaokar: Phys. Rev. B61, 9109 (2000); A. V. Rozhkov and D. P. Arovas: Phys. Rev. B62, 6687 (2000)。

⁴⁴ M. -S. Choi et al.: Phys. Rev. B70, 020502 (2004); A. Oguri et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 73, 2494 (2004)。

⁴⁵ M. R. Buitelaar et al.: Phys. Rev. Lett. 89, 256801 (2002)。

土類イオンは普通3価であるが、4価、あるいは2価のエネルギーが3価のそれに近いものが例外としてある（表2）。このような価数の揺らぎの起こるところで近藤効果が重要になる。

Ce化合物では、通常、Ceは Ce^{3+} で $(4f)^1$ であるが、 Ce^{4+} ($(4f)^0$) も若干混じり、 Ce^{2+} ($(4f)^2$) の混成は極めてわずかである。すなわち、Ceは主として3価と4価の間を揺らいでいる（価数揺動）。YbはCeと電子-ホールを入れ換えた関係にある。

希土類イオンが3d遷移金属と比べて違う点の一つは、 Gd^{3+} を別にすると、軌道角運動量が有限で大きいことである。その軌道角運動量はスピンとスピン軌道相互作用によって強く結合し、大きい全角運動量 J を持つ。したがって、一般に、イオンの取り得る内部自由度が大きい。同時に、フロント結合による強い制約がある。これは近藤効果へ大きい影響を与える。

6.1 f^1 不純物：Ce

6.1.1 Coqblin-Schrieffer モデル

Ceを不純物としてふくむ合金で抵抗極小が見られることは菅原によって見出された⁴⁶。Gdを不純物として含む合金が抵抗極小を示さないのと対照的である。CoqblinとSchriefferは4f状態と伝導電子の混成によって説明を与えられた⁴⁷。このとき軌道の自由度を忘れることは出来ない。混成ハミルトニアンは

$$\mathcal{H}' = \sum_{k m \sigma} (V_{km} c_{k\sigma}^\dagger f_{m\sigma} + \text{h.c.}) \quad (80)$$

で与えられる。ここで V_{km} はCeの4f波動関数 ϕ_m (m は軌道角運動量 $\ell=3$ の z 成分)と伝導電子の波動関数 $\psi_k^*(r)$ との混成行列要素

$$V_{km} = \int dr \psi_k^*(r) V_{\text{mix}}(r) \phi_m(r) \quad (81)$$

である。 $\psi_k(r)$ として、簡単のため、平面波をとり、 $V_{\text{mix}}(r)$ が中心対称であるとすれば、

$$V_{km} = V \sqrt{4\pi} Y_{\ell m}(\Omega_k) \quad (82)$$

となる。Ceの場合 $\ell=3$ 、 $Y_{\ell m}$ は球面調和関数、 V は定数である。(80)で伝導電子の波動関数として、平面波の代わりに、Ce原子を中心とする球面波を用いる方が都合がよい。球面波 $(k\ell m)$ の伝導電子の生成演算子を $c_{k\ell m}^\dagger$ とすると、

$$c_{k\sigma}^\dagger = \sum_{\ell m} i^\ell \frac{\sqrt{6\pi}}{kR} Y_{\ell m}^*(\Omega_k) c_{k\ell m\sigma}^\dagger \quad (83)$$

である。ここで、系は半径 R の球であると仮定している。(83)を(80)に代入して、

$$\mathcal{H}' = \sum_{k m \sigma} (v_k c_{k\ell m\sigma}^\dagger f_{m\sigma} + \text{h.c.}) \quad (84)$$

⁴⁶ T. Sugawara and H. Eguchi: J. Phys. Soc. Jpn. 21, 725 (1966); *ibid.* 26, 1322 (1969)

⁴⁷ B. Coqblin and J. R. Schrieffer: Phys. Rev. 185, 847 (1969)

となる。 k についての和は十分大きい半径 R の球内の球面波の取り得る k の大きさについての和である。また、 v_k は

$$v_k = V i^\ell \sqrt{\frac{2}{3}} k R \quad (85)$$

である。

4f 軌道ではスピン軌道相互作用が強いので、軌道角運動量 m とスピン σ の代わりに全角運動量 j とその z 成分 M によって記述するのがよい。(4f)¹ の Ce では $j = \ell - 1/2 = 5/2$ のみを考えればよい。よって、

$$f_{m\sigma} = \sum_{JM} \langle 3\frac{1}{2} m\sigma | jM \rangle f_{JM} \quad (86)$$

と変換される。もちろん $M = m + \sigma$ である。Clebsch-Gordan 係数 $\langle 3\frac{1}{2} m\sigma | jM \rangle$ は、具体的には

$$\langle 3\frac{1}{2} m\sigma | jM \rangle = \begin{cases} -\sqrt{\frac{3-M+1/2}{7}} & (\sigma = 1/2 \text{ のとき}) \\ \sqrt{\frac{3+M+1/2}{7}} & (\sigma = -1/2 \text{ のとき}) \end{cases} \quad (87)$$

である。伝導電子の方も全角運動量を用いて

$$c_{kjM}^\dagger = \sum_{m\sigma} \langle 3\frac{1}{2} m\sigma | jM \rangle c_{k\ell m\sigma}^\dagger \quad (88)$$

と表すと便利である。混成ハミルトニアン (84) は

$$\mathcal{H}' = \sum_{kjM} (v_k c_{kjM}^\dagger f_{jM} + \text{h.c.}) \quad (89)$$

と表せる。

(89) にそれ以外の項も加えて、全ハミルトニアンは

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{kjM} \varepsilon_k c_{kjM}^\dagger c_{kjM} + \sum_{kjM} (v_k c_{kjM}^\dagger f_{jM} + \text{h.c.}) \\ & + \sum_{jM} E_j f_{jM}^\dagger f_{jM} + U \sum_{jM \neq j'M'} n_{jM} n_{j'M'} \end{aligned} \quad (90)$$

となる。 ε_k は伝導電子の運動エネルギー、 E_j は 4f 準位のエネルギー、 U は 4f 軌道上でのクーロン相互作用である。クーロン相互作用は U 以外にもあるが、Ce では (4f)¹ 以上は希であるので、簡単のため、落としている。Ce では E_j の $j = 5/2$ と $j = 7/2$ とのエネルギー差は $E_{7/2} - E_{5/2} = 3000\text{K}$ 程度であるので、低エネルギーの現象に関する限り、 $j = 7/2$ は無視してよい。(90) は Anderson モデルと本質的に同じである。

前に述べたように、Ce の場合には 4f 電子数は 1 に近く、少し (4f)⁰ が混じっている。よって、 v_k についての摂動論で有効ハミルトニアンを導く、という Anderson モデルから sd モデルを導くプロセスをここで適用する。 U は大きいので $U \rightarrow \infty$ と近似してよい。すると、有効ハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_{\text{CS}} = -\frac{J_0}{2} \sum_{kjM} \sum_{k'j'M'} c_{kjM}^\dagger c_{k'j'M'} f_{j'M'}^\dagger f_{jM} \quad (91)$$

ここで $J_0 = 2v_k^* v_{k'}/E_j$ で、フェルミ・エネルギー近くではほとんど k, k' に依存しないから定数と考えてよい。 $J_0 < 0$ である。この Coqblin と Schrieffer により導かれたハミルトニアンの重要な点は、

散乱に伴って $2j+1$ (Ce の場合は 6 になる) の内部自由度を変え得ることである。軌道の自由度がない場合の自由度はスピンの向きに対応して 2 であるのに比べてこれは大きい。この結果、次節で見られるように、一般に、近藤温度は高くなる。軌道の関与による自由度の大きさは、近藤温度以外にも、Ce 化合物の振る舞いに顔をだす。近藤温度については次節で考察する。

6.1.2 結晶場の影響

表 3：立方対称場の中の $J = 5/2$

	縮重度	固有関数
Γ_7	2	$\sqrt{\frac{1}{6}} \pm 5/2\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}} \mp 3/2\rangle$
Γ_8	4	$\sqrt{\frac{5}{6}} \pm 5/2\rangle + \sqrt{\frac{1}{6}} \mp 3/2\rangle, \quad \pm 1/2\rangle$

イオン内での $4f$ 電子の軌道運動は周りの原子の影響を受ける。それは結晶場効果と呼ばれる。ここで、結晶場の影響を考えよう⁴⁸。 z 方向に軸対称性のある結晶場の場合には、(90) で E_J は M (対称軸方向の全角運動量の成分) 依存性を持つので、

$$E_J \rightarrow E_{JM} \quad (92)$$

と置き換える必要がある。特に、立方対称の結晶場のときには、 Γ_8 (4 重縮退) と Γ_7 (2 重縮退) に分裂する (表 3)。この分裂は CeB_6 では例外的に大きく 540K であるが、他の物質ではもっと小さい。

$2j+1$ の準位が結晶場により二つに分裂しているとしよう。このときの相互作用は

$$\begin{aligned} \mathcal{H}' = & -\frac{J_1}{2} \sum_{kk'mm'} c_{km}^\dagger c_{k'm'} f_{m'}^\dagger f_m \\ & -\frac{J_2}{2} \sum_{kk'MM'} c_{kM}^\dagger c_{k'M'} f_{M'}^\dagger f_M \\ & -\frac{J_3}{2} \sum_{kk'mM} (c_{kM}^\dagger c_{k'm} f_m^\dagger f_M + c_{km}^\dagger c_{k'M} f_M^\dagger f_m) \end{aligned} \quad (93)$$

$\{m\}$ は結晶場の基底準位 (n_1 重縮退) の状態、 $\{M\}$ は励起準位 (n_2 重縮退) の状態を表す。第一項は基底準位内の散乱、第二項は励起準位内の散乱、第三項は基底準位と励起準位の間の散乱である。都合により、それぞれの相互作用を、 J_1, J_2, J_3 と書いているが、それらはほとんど等しく、 $J_1 = J_2 = J_3 = J_0$ が成り立っているはずである。

前に近藤効果の章で述べた繰り込み理論をこの相互作用に対して適用する。伝導電子のバンド幅を D から $D - dD$ へわずかに減少させたとき、フェルミ・エネルギー上の電子の散乱が不変であるためには相互作用の強さをどれだけ変えればよいか、という問題を考える。その答は

$$\frac{d\tilde{J}_1}{dD} = \frac{1}{2} \frac{n_1 \tilde{J}_1^2}{D} + \frac{1}{2} \frac{n_2 \tilde{J}_3^2}{D + \Delta} \quad (94)$$

$$\frac{d\tilde{J}_2}{dD} = \frac{1}{2} \frac{n_2 \tilde{J}_2^2}{D + \Delta} + \frac{1}{2} \frac{n_1 \tilde{J}_3^2}{D} \quad (95)$$

$$\frac{d\tilde{J}_3}{dD} = \frac{1}{2} \frac{n_2 \tilde{J}_2 \tilde{J}_3}{D + \Delta} + \frac{1}{2} \frac{n_1 \tilde{J}_1 \tilde{J}_3}{D} \quad (96)$$

⁴⁸ K. Yamada, K. Hanzawa and K. Yosida: Prog. Theor. Phys. 71, 450 (1984)

である。ここで \bar{J}_1 は J_1 に状態密度 $N(\varepsilon_F)$ を掛けた無次元の結合定数である。また、 Δ は基底準位と励起準位の間の結晶場分裂である。

(94)~(96) は少々複雑に見えるが、次のように近似的に解くことが出来る。まず、 $D \gg \Delta$ では、(93) において $J_1 = J_2 = J_3 = J_0$ であるならば

$$\frac{d\bar{J}}{dD} = \frac{1}{2} \frac{(n_1 + n_2)\bar{J}^2}{D} \quad (97)$$

と近似してよいであろう。この式を $D = \Delta$ まで適用し、初期値 $D = D_0$ のとき $\bar{J} = \bar{J}_0$ として解くと、

$$\frac{1}{\bar{J}(\Delta)} - \frac{1}{\bar{J}_0} = -\frac{n_1 + n_2}{2} \log \frac{\Delta}{D_0} \quad (98)$$

となる。すなわち、初期の結合定数が繰り込まれて、大きい値になっている。一方、 $D \ll \Delta$ の領域では (94)~(96) の右辺で $1/(D + \Delta)$ は $1/D$ に比べて無視できるので、

$$\frac{d\bar{J}}{dD} = \frac{1}{2} \frac{n_1 \bar{J}^2}{D} \quad (99)$$

と簡単化出来る。この式を $D = \Delta$ 以下の領域で用いる。(99) で、 $D = \Delta$ のとき $\bar{J} = \bar{J}(\Delta)$ を初期値として解くと、

$$\frac{1}{\bar{J}} - \frac{1}{\bar{J}(\Delta)} = -\frac{n_1}{2} \log \frac{D}{\Delta} \quad (100)$$

である。 Δ からさらに繰り込んでいくと、結合定数は (100) に従って増大する。(98) と (100) より

$$\frac{1}{\bar{J}} - \frac{1}{\bar{J}_0} = -\frac{n_1 + n_2}{2} \log \frac{\Delta}{D_0} - \frac{n_1}{2} \log \frac{D}{\Delta} \quad (101)$$

が得られる。この繰り込まれた結合定数が発散する ($\bar{J} \rightarrow -\infty$) ときの D はこの場合の特性エネルギーである近藤温度 T_K である。よって、

$$k_B T_K = \left(\frac{D_0}{\Delta} \right)^{n_2/n_1} D_0 \exp \left(\frac{2}{n_1 J_0 N(\varepsilon_F)} \right) \quad (102)$$

が得られる。なお、結晶場分裂のないときは

$$k_B T_K = D_0 \exp \left[\frac{2}{(n_1 + n_2) J_0 N(\varepsilon_F)} \right] \quad (103)$$

である。この T_K はスピンの自由度だけの場合に比べ、他のパラメーターが同じならば、ずっと高い。 $D_0 > \Delta \gg T_K$ の場合にも、(102) より、結晶場の基底準位の縮退度のみを考えたときの表式

$$T_K^{(0)} = D_0 \exp(2/n_1 J_0 N(\varepsilon_F)) \quad (104)$$

より $(D_0/\Delta)^{n_1/n_2}$ の因子だけ高くなっている。この因子は 10 ~ 100 になるので、定量的問題では無視出来ない。

Yb^{3+} は f^{13} に対応し、電子の代わりにホールに着目すれば、 Ce^{3+} と同じような議論ができる。

6.2 f^2 不純物：Pr

f^n ($2 \leq n \leq 12$) ではフント結合が効くので、一般に混成の効果は抑えられる傾向がある。それでも混成の行列要素が大きいときには近藤効果が重要になる可能性がある。

f^2 では、結晶場の効果のよって、 f^1 とは異なる状況が実現しうる。具体的には Pr^{3+} で起こりうる。 Pr^{3+} は自由イオンの状態では $L = 5, S = 1, J = 4$ である。

表 4：立方対称場の中の $J = 4$

縮重度		固有関数	
Γ_1	1	$\frac{\sqrt{30}}{12}(4\rangle + -4\rangle) + \frac{\sqrt{21}}{6} 0\rangle$	
Γ_3	2	$\frac{\sqrt{42}}{12}(4\rangle + -4\rangle) - \frac{\sqrt{15}}{6} 0\rangle,$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(2\rangle + -2\rangle)$
Γ_4	3	$\sqrt{\frac{1}{8}} \mp 3\rangle + \sqrt{\frac{7}{8}} \pm 1\rangle,$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(4\rangle - -4\rangle)$
Γ_5	3	$\sqrt{\frac{7}{8}} \pm 3\rangle - \sqrt{\frac{1}{8}} \mp 1\rangle,$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(2\rangle - -2\rangle)$

立方対称な結晶場の下では $J = 4$ の 9 つの状態は、 Γ_1 (1 重項)、 Γ_3 (非 Kramers 2 重項)、 Γ_4 (3 重項)、 Γ_5 (3 重項) に分裂する⁴⁹。(ついでながら、立方対称性に近い対称性として T_h 対称性があり、 $J = 4$ の分裂は本質的に同じ。波動関数が少し変更を受ける。 T_h 対称性は、Pr skutterudite という一群の物質で実現しており、現実の問題となっている。)

Γ_1 が基底状態になるケースがあることは知られている。このような結晶場基底状態のとき、伝導電子状態と混成によって何が起こるであろうか。混成によって f^2 の状態は f^1 あるいは f^3 の状態と混じる。この問題については Wilson の数値繰り込み群の方法を用いた研究がある⁵⁰。それによれば、(1) 混成が小さい間は Pr イオンの状態は「結晶場 1 重項」状態である。もちろん、励起状態も混じっていて、混成の影響は定量的にはある。

(2) 混成が大きくなると、「近藤 1 重項」が実現する。後者では結晶場分裂はあまり重要でなくなるからこの結果は、定性的には、自然である。

両者の間の移り変わりの詳細については完全には分かっていない。Pr skutterudite の場合では $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ における Pr イオンは (1) のケースに対応し、 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ は (2) のケースに対応しているようである。この場合には、Pr イオンは 12 個もの Sb に囲まれているので、混成効果が大きくなっていると考えられている。

非 Kramers doublet が基底状態になる場合にはどうであろうか。1 つの例は上の表 4 の Γ_3 が結晶場の基底状態になっている場合である。また、立方対称性から正方対称性に対称性が低下すると、表 3 の Γ_8 4 重項が 2 つの非 Kramers 2 重項に分裂するが、基底状態がこの非 Kramers 2 重項の 1 つの場合が調べられている⁵¹。混成効果を取り入れたときにも、適当な条件の下では、近藤 1 重項が実現せず、基底状態は 2 重項に留まることが示されている。このような状態を非 Fermi 流体という。このような実験では低温までエントロピーが残ることになる。この非 Fermi 流体が実現している現実の系を探す試みがあるが、確定的な例はいまだ見つかっていない。

お断り：この講義ノートは準備の時間が取れなかったため、第 2、3 章は著者が以前書いた本（「電子相関の物理」(岩波書店)）の一部を、また、第 5 章は日本物理学会誌に書いた解説を転用している。

⁴⁹ K. R. Lea et al.: J. Phys. Chem. Solids 23, 1381 (1962)

⁵⁰ Y. Shimizu and O. Sakai: J. Phys. Soc. Jpn. 74, 27 (2005)

⁵¹ D. Cox: Phys. Rev. Lett. 59, 1240 (1987); M. Koga and H. Shiba: J. Phys. Soc. Jpn. 64, 4345 (1995); Y. Shimizu, O. Sakai and S. Suzuki: J. Phys. Soc. Jpn. 67, 2395 (1998)